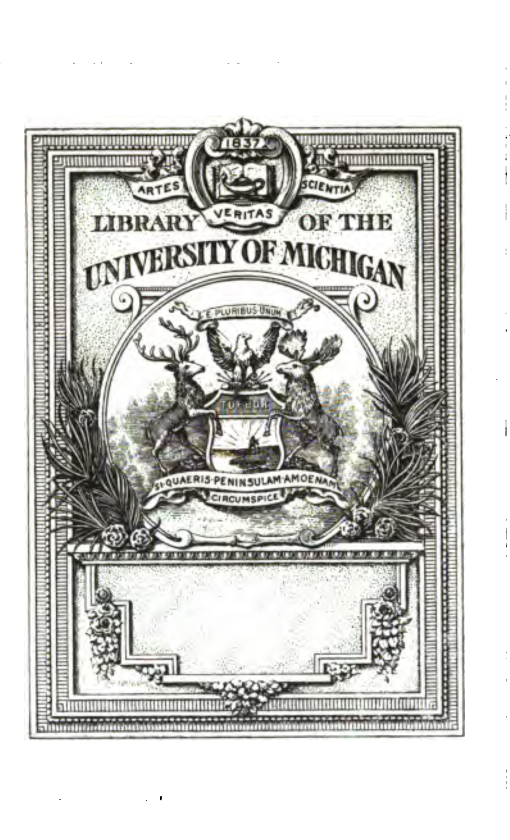

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXXIV.



ANNALEN



DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

VIER UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1851.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

VIER UND ACHTZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SECHSZIGSTER.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1851.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes LXXXIV der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

(*Geschlossen am* 24. *September* 1851.

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 29. *September* 1851.)

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 18. *November* 1851.)

Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 23. *December* 1851.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von R. Bunsen Bd. 83.

S. 211 Z. 8 v. u. Schmelzung l. Verschmelzung
S. 211 Z. 6 v. u. dem l. den
S. 214 Z. 15 v. u. Dasselbe l. Dieselbe
S. 220 Z. 5 v. o. $\overline{Al}_3$ l. $\overline{Al}$
S. 221 In den Analysen 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72 statt Eisenoxydul l. Eisenoxyd
S. 221 Z. 12 v. u. Palagonitsandstein l. Palagonitsandgestein
S. 224 Z. 9 v. u. Vatn-shellir l. Vatns-hellir
S. 232 Z. 18 v. u. überschüssiger l. überbasischer
S. 236 Z. 9 v. o. Producte l. Endproducte
S. 241 Z. 4 v. o. fumarolen Boden l. Fumarolenboden
S. 249 u. 250 Z. 9 v. o. Alkali und Erdmetalle l. Alkali- und Erdmetalle.
S. 255 Z. 17 v. o. augewühlten l. aufgewühlten
S. 259 Z. 14 v. o. leichtere l. lichtere
S. 261 Z. 9 v. u. Schwefelkrystalle l. Schwefelkieskrystalle
S. 268 Z. 13 v. o. lavendelblauen l. lavendel-blauen,

Zum Aufsatz von Hittorf Bd. 84.

S. 6 Z. 6 v. u. mit l. weit
S. 6 Z. 6 v. u. $\acute{\overline{Cu}}$ l. $\acute{Cu}$
S. 9 Z. 4—6 v. o. soll heifsen:

1,8322 Gr. enthielten

0,3843 Gr. Schwefel { freien Schwefel $= 0{,}1397$; $\dddot{S}Ba = 1{,}774$ daher $S = 0{,}2446$

1,4456 Gr. Kupfer ($\dot{C}u = 1{,}811$)

S. 10 Z. 8 v. o. hiernach l. jedoch
S. 11 Z. 15 v. u. also l. nicht
S. 15 Z. 12 v. u. Glieder l. Cylinder
S. 15 Z. 6 v. u. eintrit l. eintritt
S. 16 Z. 19 v. o. respective l. gestattet
S. 17 Z. 8 v. o. modificirt l. verificirt
S. 18 Z. 5 v. o. Er l. Es
S. 18 Z. 6 v. o. eine l. einer
S. 20 Z. 2 v. o. sonach l. jedoch
S. 20 Z. 7 v. o. angeben l. abgeben
S. 21 Z. 17 v. o. Er l. Es
S. 22 Z. 5 v. o. abnimmt l. zunimmt
S. 23 Z. 4 v. u. leise l. nicht
S. 24 Z. 16 v. u. Messer l. Messen
S. 24 Z. 4 v. u. Messer l. Messen

1851. ANNALEN №. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXXIV.

I. *Ueber das elektrische Leitungsvermögen des Schwefelsilbers und Halbschwefelkupfers; von Dr. Hittorff in Münster.*

Zwei wesentlich verschiedene Processe, die gewöhnliche Leitung und die Elektrolyse, vermitteln in den Körpern den Durchgang des galvanischen Stromes. Das Vermögen, die Elektricität durch erstern Vorgang fortzupflanzen, finden wir am stärksten bei den Metallen; nach ihnen soll im Folgenden diese Leitung die metallische heifsen. Die elektrolytische Leitung besitzen eine Anzahl zusammengesetzter Körper, wenn sie sich im flüssigen Zustande befinden, mag derselbe durch ein Auflösungsmittel oder durch die Wärme herbeigeführt worden seyn.

Das Leitungsvermögen der Elektrolyte, welche bis jetzt genauer untersucht wurden, beruht nur auf ihrer Zersetzbarkeit; sie besitzen nicht die Fähigkeit, den Strom nach Art der Metalle fortzupflanzen. Dieses zeigt sich nämlich, sobald Umstände eintreten, welche die Zersetzung verhindern.

Faraday machte hierauf zuerst mit Bestimmtheit aufmerksam, als er fand, wie die elektrolytischen Flüssigkeiten durch den Uebergang in den festen Aggregatzustand, Isolatoren werden. Mit der Beweglichkeit ihrer kleinsten Theilchen, der nothwendigen Bedingung für eine Trennung, büfsen sie ihr Leitungsvermögen ein. In auffallender Weise zeigt es ferner der schöne Versuch, den Poggendorff vor einigen Jahren mittheilte [1]). Darnach werden die von Ohm aufgestellten Gesetze der Zweigströme in dem Falle

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 54.

ungültig, wo ein gerader metallischer Leiter innerhalb eines Elektrolyten sich befindet. Wird nämlich ein Metalldraht in einem Gefäfse gerade ausgespannt, so zeigt sich der Widerstand genau derselbe, das Gefäfs mag leer oder mit einem Elektrolyten gefüllt seyn. Die Zersetzung des letztern tritt hier nicht ein; er hört damit zugleich auf, Leiter zu seyn. Für obige Behauptung sprechen aufserdem die zuerst von Pouillet und Jacobi angestellten Vergleiche des Voltameters und magnetischen Galvanometers. Die Menge der ausgeschiedenen Bestandtheile eines Elektrolyten ist genau proportional der Stärke des Stromes, wie sie durch die Ablenkung der Magnetnadel sich kund giebt. In den Fällen endlich, wo Elektrolyte ganz schwache Ströme ohne Zersetzung zu leiten schienen, indem die gasförmigen ausgeschiedenen Bestandtheile nicht zu bemerken waren, ergab sich bald bei genauer Untersuchung das Gegentheil. In der Polarisation der Elektroden offenbarten sich die vermifsten Stoffe.

Einen förmlichen Gegensatz scheinen unsere beiden Leiter in der Art und Weise zu bilden, in der die Temperatur ihr Leitungsvermögen modificirt. Die Metalle nämlich, welche bis jetzt in dieser Hinsicht untersucht wurden, zeigen alle, wenn die Temperatur steigt, eine Zunahme, die Elektrolyte dagegen eine Abnahme des Widerstandes. De la Rive hält diesen Unterschied darin begründet, dafs in den Metallen, als einfachen Körpern, die Erhöhung der Temperatur nur eine physische Wirkung, ein Auseinanderweichen der Theilchen hervorbringt und dadurch den Widerstand vermehrt; während sie auf die Elektrolyte chemisch einwirkt, durch Schwächung der Affinität der Ionen die Zersetzung und damit den Durchgang des Stromes erleichtert. Trotz der grofsen Verschiedenheit, welche zwischen beiden Vorgängen der Leitung besteht, zeigt sich in den übrigen Beziehungen vollständige Uebereinstimmung. Der Widerstand, den beide Leiter dem Strome bieten, gehorcht demselben Gesetze: er wächst proportional mit der Länge und nimmt ab mit dem Querschnitte. Ebenso ist

die Wärmemenge, welche der Strom in beiden erregt, dieselbe unter gleichen Bedingungen. Denn sie steht bei beiden im einfachen Verhältnisse zum Widerstande des Leiters und wächst proportional mit dem Quadrate der Stromstärke. Beide Leiter äufsern endlich dieselbe magnetische und inductive Thätigkeit.

Schon vor langer Zeit hat Faraday das Verhalten eines Körpers mitgetheilt, der beide Arten der Leitung zu besitzen scheint. Es ist das Schwefelsilber. In der vierten Reihe seiner Experimental-Untersuchungen über Elektricität[1]) findet sich die Stelle, in der er die sonderbaren Eigenschaften desselben beschreibt. Während sonst kein Punkt, der in jenen für den Galvanismus so wichtigen Abhandlungen angeregt wird, unerörtert geblieben ist, hat, so viel mir bekannt, dieser Gegenstand bis jetzt keine weitere Beachtung gefunden. Ich gebe zuerst das Thatsächliche wortgetreu hier wieder, da ich mich in der Folge darauf zu beziehen habe.

§. 432. »Die Steigerung der Leitungsfähigkeit mancher Substanzen, besonders für Elektricität von hoher Spannung, durch die Wärme ist wohl bekannt. Kürzlich ist mir ein aufserordentlicher Fall dieser Art für Elektricität von schwacher Spannung oder die der Volta'schen Säule vorgekommen, die im directen Widerspruch steht mit dem Einflufs der Wärme auf metallische Körper, wie er von Humphry Davy beschrieben worden ist.«

§. 433. »Die Substanz, welche diese Erscheinung zeigt, ist das Schwefelsilber.«

§. 434. »Als ein $\frac{1}{2}$ Zoll dickes Stück desselben zwischen die mit den Polen einer Volta'schen Batterie von 20 Paaren 4 zöll. Platten verbundenen Platinspatel gebracht und ein Galvanometer mit in den Kreis eingeschaltet wurde, wich die Nadel ein wenig ab, als Anzeige einer schwachen Leitung. Als ich die Platinpole und das Schwefelsilber zusammenprefste, steigerte sich die Leitungsfähigkeit, so wie das Ganze warm wurde. Als ich unter das zwischen den

1) Pogg. Ann. Bd. 31., S. 241.

Polen befindliche Schwefelsilber eine Lampe stellte, nahm die Leitung rasch mit der Hitze zu, und zuletzt sprang die Nadel in eine feste Stellung über, indem das Schwefelsilber wie ein Metall leitete. Als nach Entfernung der Lampe die Wärme abnahm, kehrten sich die Erscheinungen um; die Nadel fing erst ein wenig zu vibriren an, verliefs dann allmälig ihre Querrichtung und nahm zuletzt sehr nahe die Stellung ein, welche sie ohne den Durchgang eines Stromes durch den Galvanometerdraht eingenommen haben würde.«

§. 435. »Zuweilen, wenn der Contact des Schwefelsilbers mit den Platinpolen gut, die Batterie frisch geladen, und die Temperatur anfangs nicht zu niedrig war, reichte der elektrische Strom der Batterie für sich hin, das Schwefelsilber in seiner Temperatur zu erhöhen, und dann nahm diefs ohne Anwendung äufserer Wärme gleichzeitig auch an Leitungsfähigkeit zu, bis der erkaltende Einflufs der Luft die Wirkung beschränkte. In solchen Fällen war es meistens nöthig, das Ganze eigends abzukühlen, um die umgekehrte Reihe von Erscheinungen zu erhalten.«

§. 436. »Zuweilen nahmen auch die Wirkungen von selbst ab, und waren nicht eher zu erneuern, als bis das Schwefelsilber mit einer frischen Fläche auf den positiven Pol gelegt worden war. Diefs war die Folge besonderer Resultate einer Zersetzung, auf welche ich in der Abtheilung über elektro-chemische Zersetzung zurückkommen werde, und welche dadurch vermieden wurde, dafs ich die Enden zweier Platindrähte in die entgegengesetzten Enden einer in einem Glasrohre geschmolzenen Portion Schwefelsilber steckte und dann diese Vorrichtung zwischen die Pole einer Batterie brachte.«

§. 437. »Das heifse Schwefelsilber leitete stark genug, um, wie ein Metall, helle Funken mit Kohle u. s. w. zu geben.«

§. 438. »Das natürliche Schwefelsilber und das Rothgültigerz zeigen dieselben Erscheinungen.«

§. 439. »Es giebt meines Wissens aufser Schwefel-

silber keinen andern Körper, welcher, so lange er heifs ist, hinsichtlich seiner Leitungsfähigkeit für Elektricität von niederer Spannung mit den Metallen verglichen werden kann, und ganz unähnlich ihnen, diese Fähigkeit beim Erkalten verliert, während sie bei den Metallen im Gegentheil zunimmt.«

Ueber die im §. 336. angedeutete Zersetzung findet sich in den folgenden Abhandlungen nur diese nähere Mittheilung[1]):

§. 552. »Wenn Schwefelsäure durch die Säule zersetzt wird, scheidet sich der Schwefel am negativen Pole aus; wird aber Schwefelsilber auf ähnliche Weise zersetzt, so erscheint der Schwefel am positiven Pole. Und wenn im letztern Falle ein heifser Platinpol angewandt wird, um den abgeschiedenen Schwefel zu verflüchtigen, so ist die Beziehung dieses Poles zu dem Schwefel genau dieselbe, wie die Beziehung des nämlichen Poles bei dessen Eintauchung in Wasser zum Sauerstoff.«

Meine erste Sorge war, obige Versuche unter solchen Umständen zu wiederholen, welche eine Temperaturbestimmung gestatteten. Es ergab sich, dafs eine verhältnifsmäfsig geringe Erhöhung derselben, welche noch lange nicht die Gränzen unserer Thermometrie erreicht, jene bedeutende Aenderung des Leitungsvermögens herbeiführt. Bereits bei 180° C. nimmt das Schwefelsilber den kleinen Widerstand an. Darin lag eine Aufforderung, diese Wirkung der Wärme genauer zu ermitteln.

Ich war so glücklich, unter den Schwefelmetallen ein zweites zu finden, das Halbschwefelkupfer ($\acute{\text{Cu}}$), auf welches die Wärme ganz ähnlich einwirkt. Im Folgenden werde ich es zuerst besprechen, da seine Eigenschaften uns zum Studium des Schwefelsilbers nützlich seyn werden.

Das Halbschwefelkupfer ($\acute{\text{Cu}}$).

Das Material zu meinen Versuchen bereitete ich durch Erhitzen von fein zertheiltem Kupfer und Schwefelblumen.

1) Fünfte Reihe in Pogg. Ann. Bd. 32, S. 448.

Um das Metall in jenem Zustande und rein zu erhalten ward es durch Zink aus der angesäuerten Lösung seines schwefelsauren Salzes gefällt. Die Wasserstoffentwicklung, welche die freie Säure hervorruft, verhindert hierbei, dafs sich das Kupfer zusammenhängend ausscheidet. Man bekommt in kurzer Zeit den ganzen Gehalt der Flüssigkeit als eine schwammige Masse, die mit verdünnter Salzsäure gekocht, darauf ausgewaschen und getrocknet wurde. Bei der grofsen Zertheilung geht die Verbindung des Kupfers und Schwefels bereits bei wenig erhöhter Temperatur unter Erglühen von Statten. Die Masse, die sich bildet, leitet gut und besteht aus Halbschwefelkupfer und etwas Einfach-Schwefelkupfer. Dieselbe Neigung, welche das Oxydul, Chlorür, Bromür des Kupfers besitzen, noch ein Atom ihres elektro-negativen Bestandtheiles aufzunehmen, äufsert auch das Halbschwefelkupfer, und zwar in hohem Grade.

So entsteht bekanntlich Einfach-Schwefelkupfer, wenn man gepulvertes Halbschwefelkupfer in der Kälte mit Salpetersäure übergiefst. Die Säure entzieht in niedriger Temperatur nur die Hälfte des Kupfers; die andere bleibt in Verbindung mit allem Schwefel zurück.

Das Halbschwefelkupfer verbindet sich leicht mit geschmolzenem Schwefel und verwandelt sich in Einfach-Schwefelkupfer. Man erhält letzteres mit derselben blauen Farbe, die der Kupferindigo besitzt, wenn man gepulvertes Halbschwefelkupfer mit Schwefelblumen erhitzt. Die Temperatur darf den Siedepunkt des Schwefels nicht mit übersteigen, indem schon vor der Glühhitze theilweise Zersetzung erfolgt. Die Analyse des künstlichen Kupferindigos ergab eine Zusammensetzung, die der Formel $\overset{,}{Cu}$ entsprach; das Einfach-Schwefelkupfer zeigt sich, sowohl wenn es auf diesem trocknen, als wenn es auf nassem Wege durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoffgas erhalten worden, als ein vortrefflicher metallischer Leiter der Elektricität. Eine Messung des Leitungsvermögens ist

leider unmöglich, da es sich nicht in cohärentem Zustande darstellen läfst.

Das Halbschwefelkupfer ist dagegen bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr schlechter Leiter. Diese Behauptung widerspricht allen Angaben meiner Vorgänger, welche dasselbe zu den am besten leitenden Schwefelmetallen zählen. Sie untersuchten jedoch eine Masse, welche eine Quantität Einfach-Schwefelkupfer enthielt. Letztere bedingt die gefundene Leitungsfähigkeit, wie das Folgende darthun wird.

In den Lehrbüchern der Chemie wird angegeben, das Einfach-Schwefelkupfer verliere in der Glühhitze die Hälfte seines Schwefels. Diese Angabe ist nicht ganz richtig. Ein kleiner Theil Schwefel wird hier mit der gröfsten Hartnäckigkeit mehr festgehalten, als der Formel $\overset{\prime}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{u}}$ entspricht. Derselbe entweicht noch nicht sogleich, wenn das Schwefelkupfer geschmolzen wird, was erst bei dem stärksten Rothglühen erfolgt; er kann sogar die Weifsglühhitze längere Zeit ertragen.

Es ergab sich dieses, als das Pulver, das durch Erhitzen von Kupfer und Schwefel bereitet war, im Hessischen Tiegel vor der Esse niedergeschmolzen wurde. Die Temperatur erreichte dabei gewöhnlich die Weifsglühhitze. Um der Masse eine regelmäfsige Gestalt zu geben, wurde sie im flüssigen Zustande in eine Form aus Gufseisen gegossen, welche ganz die Einrichtung derjenigen hatte, die zur Bereitung der Aetzkalistangen dient. Es hängt ganz von der Dauer der Schmelzung ab, welche Leitungsfähigkeit die erkalteten Cylinder besitzen sollen. Je länger jene gewesen, desto gröfser ist ihr Widerstand, bis sie zuletzt fast so schlecht wie Schwefelsilber bei gewöhnlicher Temperatur leiten. Das Schwefelkupfer, welches man bei möglichst kurzer Schmelzung erhält, besitzt einen unkrystallinischen Bruch und eine etwas dunklere Farbe. Die Cylinder zeigen eine Menge unregelmäfsiger Absonderungssprünge, welche von der raschen Abkühlung herrühren und durch Anwärmen der eisernen Form vor dem Eingiefsen vermindert werden können; sie fehlen ganz, wenn eine gröfsere Masse

dieses Schwefelkupfers im Tiegel langsam erkaltet. **Diese** Cylinder sind sehr gute metallische Leiter. Ihr Widerstand ist natürlich verschieden, wenn sie aus verschiedenem Gusse herrühren. Bei dem besten Leiter, den ich gemessen, betrug er bei einem Cylinder, dessen Dicke 5,5^{mm} und dessen Länge 47,5^{mm} war, 30,6^{mm} des Platindrahtes meines Rheostates; der Draht hatte einen Durchmesser von 0,4987^{mm}. Die Leitungsfähigkeit war daher $\frac{1}{78}$ der des Platins. Um den Widerstand messen zu können, müssen die Enden der Cylinder in möglichst feste und innige Berührung mit den metallischen Theilen der Kette gebracht werden. Diesen Zweck erfüllte mir folgende Klemmschraube, welche in Fig. 1. Taf. I. in natürlicher Gröfse dargestellt ist. Sie besteht aus einem Stahlstücke *a*, das bis über die Hälfte zur Aufnahme des Cylinders ausgebohrt ist. Durch zwei Schnitte, die sich kreuzen, ist die Hülse aufgeschlitzt und auf ihrer Oberfläche mit einer konisch zulaufenden Schraube versehen. Auf dieselbe pafst die Mutter *b*, welche zwei Löcher hat, so dafs sie sich durch den Schlüssel *c* mit grofser Kraft aufschrauben läfst, wenn das Stück *a* eingeklemmt ist. Die Hülse wird dadurch sehr fest gegen das Ende des Cylinders geprefst. Dasselbe wird vor dem Einstecken abgerundet, was am Bequemsten geschieht, indem man es einige Augenblicke durch eine Fraise auf der Drehbank laufen läfst. Die Berührung wird noch zuverlässiger, wenn man das Ende mit einem dünnen Metallblättchen umwickelt. Das Stück *a* ist an seinem anderen Ende zur Aufnahme des Verbindungsdrahts durchbohrt, den eine Druckschraube festhält. Nur bei dieser Einschaltung fand ich den Widerstand eines Cylinders proportional seiner Länge; bei weniger genauer Berührung bildet sich ein Uebergangswiderstand, der fortwährend sich ändert und den des Cylinders weit übertrifft. Die Messung geschah durch Hülfe der vortrefflichen Wheatstone-Kirchhoff-schen Differential-Vorrichtung.

Die Quantität Schwefel, welche obiges Schwefelkupfer mehr enthält, als die Formel $\overset{\prime}{Cu}$ verlangt, ist noch bedeu-

tend genug, um von einer genauen Analyse dargethan zu werden. Die Cylinder, deren Widerstand ich angegeben, besafsen nämlich folgende Zusammensetzung:

1,8322 Gr. enthielten { freier Schwefel =0,1397
0,3843 Gr. Schwefel { $\dddot{S}$Ba=1,774 daher S=0,2446

1,4456 Gr. Kupfer (Cu=1,811)

oder in 100 Theilen:

20,97 Schwefel
78,90 Kupfer
99,87.

Nach den Aequivalenten (S=200,75) ist die Zusammensetzung des $\overset{,}{\text{Cu}}$:

20,24 Schwefel
79,76 Kupfer.

Nehmen wir die Zusammensetzung unserer Masse in runden Zahlen:

21 Schwefel
79 Kupfer,

so sehen wir, dafs ungefähr 1 Proc. Schwefel mehr darin enthalten ist, als der Formel $\overset{,}{\text{Cu}}$ entspricht. Denn die 79 Theile Kupfer verlangen 20,04 Schwefel, um $\overset{,}{\text{Cu}}$ zu bilden. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs dieser überschüssige Schwefel mit einem Theile des Halbschwefelkupfers zu Einfach-Schwefelkupfer vereinigt ist. Da er hierzu ungefähr 5 Theile bedarf, so würde unser Schwefelkupfer 6 Proc. $\overset{,}{\text{Cu}}$ enthalten.

Noch auf einem andern Wege überzeugte ich mich von dem überschüssigen Schwefelgehalte. Derselbe entwich nämlich allmälig, als die gepulverte Masse in der Kugel einer Glasröhre in einem Strome getrockneten Kohlensäuregases über der Berzelius'schen Lampe geglüht wurde; er setzte sich theils als Blumen in den kältern Theilen der Röhre an, theils ward er vom Gasstrome fortgeführt. Bei Anwendung von 2,3718 Gr. zeigte die Röhre nach 1½stündigem Rothglühen einen Gewichtsverlust von 0,0178 Gr., als der

Anflug durch Erhitzen entfernt war. Es ist hierbei nöthig, dafs die Kohlensäure-Atmosphäre sich fortwährend erneuere. Wird der Strom unterbrochen, so hört auch das Entweichen des Schwefels auf. Trotz des langen Glühens war der überschüssige Schwefel noch nicht ganz ausgetrieben. Das Pulver leitete nach dem Erkalten noch gut. Das Austreiben wird zwar erschwert durch das Zusammenbacken des Pulvers; wir werden hiernach sogleich sehen, dafs dasselbe sich nicht vollständig bei dieser Temperatur wegschaffen läfst.

Dieses wird nur durch eine stärkere Hitze erreicht; die Masse mufs lange Zeit im geschmolzenen Zustande gehalten werden. In der Leitungsfähigkeit offenbart sich die Gegenwart der kleinsten Quantität des Einfach-Schwefelkupfer; das Galvanometer ist hierauf das empfindlichste Reagens. Dasjenige Schwefelkupfer, welches den gröfsten Widerstand besitzt, müssen wir für das reinste erklären. Ich habe Cylinder gemessen, deren Widerstand bei einer Länge von $15{,}2^{mm}$ und derselben Dicke von $5{,}5^{mm}$ über 10,000 Meter Platindraht bei der Temperatur 0^0 betrug.

Beim Schmelzen im Tiegel wird das Entweichen des Schwefels durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unterstützt. Man bekommt daher auch leicht das schlechtleitende Schwefelkupfer, wenn man das gutleitende ohne Zusatz von Schwefel mehrmals umschmilzt. Umgekehrt läfst sich das schwachleitende durch Umschmelzen mit Schwefel in gutleitendes verwandeln.

Das Schwefelkupfer, dessen Widerstand ein gröfserer ist, zeigt eine krystallinische Structur; die kleinen Krystallflächen treten deutlich auf dem Bruche hervor. Sehr häufig enthält die schlechtleitende Masse einzelne Kupfertheilchen. Da sie das Leitungsvermögen nicht ändern und gesondert erscheinen, so ergiebt sich daraus, dafs das Schwefelkupfer nicht, wie die meisten anderen Schwefelmetalle, mit den Metallen zusammenschmilzt.

Ein sehr auffallendes Verhalten zeigt das schlechtleitende Schwefelkupfer in der Glühhitze. Als ich nämlich

zur Controle einen Cylinder desselben in wohlgetrocknetem, reinem Kohlensäuregas über der Lampe glühte, wuchsen auf seiner Oberfläche aus einer Menge von Puncten höchst zierliche Kupferhaare hervor. Sie werden nicht selten 3—4''' lang, krümmen und gruppiren sich zu Locken; es entstehen die sonderbaren Bildungen, welche auch im Mineralreiche vorkommen und so sehr an die Producte der organischen Natur erinnern. Es entweicht hierbei kein Schwefel, kein Gewichtsverlust findet statt, dagegen zeigt der Cylinder nach dem Erkalten einen weit kleinern Widerstand. Demnach zersetzt sich ein Theil des Halbschwefelkupfers in freies Kupfer und Einfach-Schwefelkupfer. Merkwürdiger Weise geschieht diefs in derselben Tempetur, in der letzteres bereits zerfällt. Die Zerlegung findet nur an der Oberfläche, nicht im Innern des Cylinders statt; sie nimmt rasch ab, in dem Mafse, als sich die Menge des $\overset{,}{Cu}$ vermehrt und wird nach einiger Zeit unmerklich. Daher zeigt sich auch die Erscheinung nicht an Cylindern, welche bereits einen kleinen Widerstand besitzen; sie lehrt aufserdem, dafs der Schwefelüberschufs bei gewöhnlicher Glühhitze nicht vollständig ausgetrieben werden kann.

In starker Glühhitze, in der das Halbschwefelkupfer schmilzt, tritt die Zersetzung also mehr ein. Hiervon überzeugte ich mich, indem ich schlechtleitendes Schwefelkupfer, das sich in einem Schiffchen aus hessischem Thone befand, in einem Flintenlaufe mehrere Stunden möglichst stark erhitzte, während Kohlensäure darüber strömte. Die Masse, welche geschmolzen gewesen war, zeigte nach dem Erkalten nur auf der Oberfläche einige wenige Kupferhaare, die also während der Abkühlung sich gebildet hatten. Wollte man daher ein Stück Halbschwefelkupfer blofs durch Anwendung von Wärme vollständig zu Kupfer reduciren, so müfste man es abwechselnd einer schwachen und starken Glühhitze aussetzen. Das Kupfer, das sich in ersterer ausscheidet, wäre zu entfernen, ehe letztere angewendet wird, damit es sich nicht wieder mit dem dann austretenden Schwefel verbindet.

Die freiwillige Zersetzung erschwert aufserordentlich die Bereitung eines vollkommen reinen Halbschwefelkupfers. Denn die in die Form gegossene Cylinder unterliegen derselben ebenfalls beim Erkalten; sie bedecken sich auf der Oberfläche mit einigen Kupferhaaren, während das einfache Schwefelkupfer sich einmengt und ihren Widerstand verringert. Nur einmal erhielt ich einen Gufs, der hiervon eine Ausnahme machte. Die Cylinder desselben hielten sich auch bei längerem Glühen unverändert und besafsen den gröfsten Widerstand, den ich überhaupt gefunden und den ich eben mitgetheilt. Vergebens habe ich gesucht, sie wiederzuerhalten, die Leitungsfähigkeit war stets wenigstens die zwei- oder dreifache, und alle Cylinder zersetzten sich theilweise in der Glühhitze.

In einer Temperatur, die unterhalb der Glühhitze liegt, tritt die Zerlegung nicht ein. Dahin deutete schon der Umstand, dafs die Kupferhaare sich vorzugsweise an der untern, heifsesten Seite des Cylinders bildeten. Ich versicherte mich hierüber auch direct und hielt einen schlechtleitenden Cylinder, der in einer mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre eingeschmolzen war, mehre Stunden auf einer Temperatur über 300°. Er blieb unverändert. Hat aber in dieser Temperatur und schon bei 200° die atmosphärische Luft Zutritt, erhitzt man ihn freiliegend in einem Luftbade, so besitzt er nach dem Erkalten einen kleinen Widerstand. Dabei hat sein Gewicht um einige Milligramm zugenommen; es ist Sauerstoff aufgenommen worden und damit zugleich die Bildung von Einfach-Schwefelkupfer eingetreten; der Procefs der Kupfervitriolerzeugung hat begonnen, den weiter hier zu verfolgen, uns abführen würde.

Bei niederer Temperatur läfst sich nicht ein reines Halbschwefelkupfer bereiten; stets bildet sich mit demselben eine beträchtliche Menge $\acute{C}u$. Man mag Kupfer und Schwefel noch so feingetheilt und innig gemengt, und noch so genau nach den Aequivalenten abgewogen erhitzen: stets ist die Verbindung ein gut leitendes Pulver. Auch auf nassem Wege bei der Behandlung von frisch gefälltem Kupfer-

chlorür mit Schwefelwasserstoffgas erhielt man kein anderes Resultat. Alles natürliche Halbschwefelkupfer, welches ich untersuchte, fand ich in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben gutleitend. Ich glaubte im Anfange meiner Untersuchung, dafs die Dimorphie den Unterschied des Leitungsvermögen bedinge, indem bekanntlich das natürliche und geschmolzene Halbschwefelkupfer ganz verschiedene Krystallformen besitzen. Allein nach den obigen Erfahrungen zweifle ich nicht mehr, dafs auch die Leitungsfähigkeit des natürlichen Kupferglanzes von einem geringen Gehalt an $\overset{,}{Cu}$ herrührt. Man könnte umgekehrt jetzt die Dimorphie des Kupferglanzes bezweifeln, wenn nicht der Silberkupferglanz existirte.

Wenden wir uns nach diesen nothwendigen chemischen Erörterungen zu dem elektrischen Verhalten des Halbschwefelkupfers. Der grofse Widerstand, welchen dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur besitzt, nimmt sehr rasch beim Erwärmen ab. Um ihn näher untersuchen zu können, wurde um den Cylinder, der in der oben beschriebenen Klemmschraube befestigt war, ein weites Glasrohr so umgeschmolzen, dafs es in zwei enge Röhrchen auslief. Während getrocknetes Kohlensäuregas durchströmte, konnten die Platindrähte, die zur Verbindung dienten, mit den Röhrchen zusammengeschmolzen werden (Fig. 2 Taf. I.) Das Schwefelkupfer war auf diese Weise in der Atmosphäre eines indifferenten Gases eingeschlossen und liefs sich bequem den verschiedenen Temperaturen eines Oelbades aussetzen. Letzteres bestand aus drei concentrischen in einander hängenden Kupfercylindern. In der Mitte des innersten Gefäfses wurde das Schwefelkupfer horizontal aufgehängt, indem die Drähte durch eine Oeffnung des Deckels hindurchgingen und durch einen Kork gehalten wurden. Zu jeder Seite der Röhre befand sich ein Thermometer sowie ein Metallblech, durch welches sich beim Auf- und Abbewegen eine gleichförmige Mengung und somit dieselbe Temperatur in der Flüssigkeit herstellen liefs. Die

Wärme lieferte eine Argand'sche Lampe mit constantem Niveau.

Das Halbschwefelkupfer leitet den galvanischen Strom als Elektrolyt; es wird von demselben so zerlegt, dafs Kupfer am negativen, Schwefel am positiven Ende des Cylinders sich ausscheidet. Ein Grove'sches Element genügt, um diese Wirkung deutlich hervorzurufen, wenn man dem Cylinder eine Temperatur über 110° C. giebt. Das Kupfer tritt wieder meist in drahtförmigen Gestalten auf; es drängen sich aus dem Innern Büschel von Haaren hervor, die stärker, wie die eben durch freiwillige Zersetzung erhaltenen, sind. Sie erscheinen besonders zierlich, wenn man sie unter dem Mikroskope betrachtet. Im Innern der Masse findet sich das Kupfer in der Form von Blättchen. Die Ausscheidung beginnt am äufsersten negativen Ende und rückt dem positiven zu. Der Cylinder berstet und zerklüftet an dieser Stelle und bricht nicht selten entzwei.

Will man das Wachsen der Kupferhaare beobachten, so ist natürlich das Oelbad zu vermeiden. In diesem Falle wählt man einen stärkern Strom von 4 — 6 Elementen, der durch die Wärmeentwicklung den Cylinder auf der nöthigen Temperatur erhält. Die Zersetzung läfst sich dann mit dem Auge verfolgen.

Der Schwefel tritt am positiven Ende nicht frei auf, sondern verbindet sich hier zu Einfach-Schwefelkupfer, das sich in der Masse verbreitet. Leitet man nur kurze Zeit den Strom eines Elementes durch den hinreichend erwärmten Cylinder, und untersucht darauf seinen Widerstand bei gewöhnlicher Temperatur, so findet man letzteren bedeutend verringert.

Noch durch eine andere Erscheinung äufsert sich die Zersetzung: die ausgeschiedenen Bestandtheile rufen nämlich Gegenströme hervor, Kupfer, Halbschwefelkupfer und Einfach-Schwefelkupfer bilden eine wirksame Kette, in der ersteres das positive, letzteres das negative Metall abgiebt. Durch die Wippe läfst sich leicht die Polarisation darthun. Man leitet den Strom eines Grove'schen Elemen-

tes in erhöhter Temperatur durch den Cylinder und verbindet seine Enden darauf sogleich mit den Drähten eines Galvanometers. Die Gegenströme sind nicht thermoelektrischer Natur, da ihre Intensität eine zu bedeutende ist. Genau messen läfst sich letztere nicht, da sie veränderlich ist und abnimmt, wie die Menge des Einfach-Schwefelkupfers zunimmt. Sie erreicht bereits bei dem Strome eines Grove'schen Elementes ihr Maximum, wenn Cylinder von mäfsiger Länge gewählt sind und ihr Widerstand durch Temperaturerhöhung hinreichend vermindert ist. Bei einem Versuche mit einem frischen Cylinder fand ich durch die Poggendorff'sche Compensationsmethode eine elektromotorische Kraft, welche etwa $\frac{1}{10}$ von einer Daniell-schen Kette betrug.

Die Zersetzung nimmt rasch bei der Fortdauer des Stromes ab. In dem Maafse nämlich, als das Einfach-Schwefelkupfer sich vermehrt, wird der Cylinder ein immer besserer metallischer Leiter. Läfst man den Strom eines Grove'schen Elementes mehre Stunden ununterbrochen in erhöhter Temperatur hindurchgehen, so zeigt sich gewöhnlich zuletzt weder ein Gegenstrom, noch eine Zersetzung mehr. Das von Kupfer freie Ende des Cylinders ist ein vortrefflicher metallischer Leiter geworden und wird nicht mehr in erhöhter Temperatur zerlegt. So verhalten sich von vorn herein die bestleitenden Sorten Schwefelkupfer, die bei möglichst kurzer Schmelzung erhaltenen Glieder. Sie zeigen keine der eben besprochenen Erscheinungen. Je schlechter das Material leitet, desto geeigneter ist es hierzu.

Die rasche Abnahme, welche der Widerstand des Halbschwefelkupfers beim Erwärmen erleidet, erklärt sich einfach dadurch, dafs ein Erweichen, eine Beweglichkeit der Theilchen eintrit. Die Cylinder sind bei gewöhnlicher Temperatur so spröde, dafs sie sogleich durchbrechen, wenn man sie zu biegen versucht. In höherer Temperatur läfst sich dieses leicht bewerkstelligen. Ich halte das ganz reine Halbschwefelkupfer nur für einen elektrolytischen Leiter; wenigstens kommt die bedeutende Zunahme seines Leitungsver-

mögens nur auf Rechnung seiner elektrolytischen Natur. Es besitzt entweder gar keine, oder ganz geringe metallische Leitung, wie sehr man sie auch nach den optischen Eigenschaften vermuthen sollte. Es liefse sich dieses strenge beweisen, wenn man die Bildung des $\overset{,}{Cu}$ bei der Elektrolyse verhindern könnte. Man brauchte blofs die Menge des ausgeschiedenen Kupfers mit den Zersetzungsproducten eines eingeschalteten Voltameters zu vergleichen. Durch jenes secundäre Product wird jedoch bald der gröfsere Theil des Stroms metallisch geleitet und so nur eine verhältnifsmäfsig geringe Quantität Kupfer ausgeschieden. Die Frage liefse sich aufserdem noch durch das in der Einleitung hervorgehobene, von Poggendorff angegebene Verfahren mit Bestimmtheit entscheiden. Es wäre zu untersuchen, ob der Widerstand eines geraden metallischen Leiters in den verschiedenen Temperaturen ein anderer werde, wenn er als Axe eines Cylinders von Halbschwefelkupfer dient. Der Versuch bietet jedoch zu grofse praktische Schwierigkeiten und respective von vorn herein kein Resultat. Denn, wie wir sogleich sehen werden, bleibt der Widerstand des Halbschwefelkupfers auch in den höheren Temperaturen immer ein beträchtlicher, verglichen mit den Widerständen der metallischen Leiter, die wir hier anwenden könnten.

Die Bestimmung des Widerstandes, welchen unser Schwefelmetall bei den verschiedenen Temperaturen annimmt, bietet grofse Schwierigkeit, wenn sie genau seyn soll; keine der bekannten Methoden genügt. Das Verfahren, welches man gewöhnlich bei Elektrolyten, in denen Gegenströme auftreten, anwendet, wonach man den Widerstand zweier verschiedenen Längen mit derselben Stromstärke mifst, ist in unserem Falle nicht brauchbar. Das längere Durchleiten eines stärkeren Stromes ändert zu sehr die chemische Natur des Materials. Ich habe vorgezogen, einstweilen den Widerstand mit möglichst schwachen und momentanen Strömen durch die Differential-Vorrichtung zu messen und die

Po-

Polarisation zu vernachlässigen. Der Strom eines Grove'schen Bechers wurde durch Einschaltung eines Neusilber-Rheostats bedeutend geschwächt und immer nur für so kurze Zeit geschlossen, als nöthig war, um die astatische Nadel des Galvanometers nach der einen oder anderen Seite abzulenken. Die folgenden Resultate können daher nur angenähert richtig seyn. Ich theile sie mit, weil sie eine Folgerung gestatten, die durch das Experiment modificirt werden kann.

Ein Cylinder, der aus dem am schlechtesten leitenden Gusse, den ich erhalten habe, gewählt war, und eine Länge von 15,2^{mm}, eine Dicke von 5,5^{mm} besafs, zeigte folgende Widerstände:

Bei der Temp.	0° C.	9.	1130 Meter Platindraht, dessen Durchmesser 0,4987^{mm}.
»	10	9.	681 Meter
»	51	9.	120 »
»	67	9.	68 »
»	85	9.	40 »
»	103	9.	22,4 »
»	107	9.	9,4 »
»	113	9.	8,3 »
»	136	9.	5,2 »
»	152	9.	3,8 »
»	184	9.	2,2 »
»	192	9.	2 »

Wir sehen in dieser Reihe den Widerstand innerhalb des kleinen Temperaturintervalls zwischen 103° und 107° um beinahe das $1\frac{1}{2}$ fache abnehmen, von 201,6 Meter auf 84,6 fallen. Eine so grofse Verringerung bewirkt sonst erst eine Temperaturerhöhung über 20°. Rührt die Zunahme des Leitungsvermögens vom Erweichen der Masse her, so wird in dieser Temperatur dasselbe in stärkerem Grade eintreten müssen. Dazu ist aber Wärme nöthig, welche demnach hier in gröfserer Menge aufgenommen werden mufs. Wir finden diesen Schlufs bestätigt, wenn wir erwärmtes Halbschwefelkupfer erkalten lassen und die Zeiten, in denen sich die Temperatur um bestimmte Inter-

valle erniedrigt, beobachten. Ich wählte einen Cylinder, dessen Durchmesser und Höhe 26^{mm} betrugen, und schloſs ihn in eine dünne Hülle aus Messing. In seiner Mitte befand sich eine cylindrische Oeffnung, in welche der Behälter eines Thermometers genau paſste. Er wurde selbst in eine Oeffnung des Deckels der Hülle durch einen Kork gehalten. Nachdem der Cylinder im Luftbade über 250° erwärmt worden, lieſs ich ihn in freier Luft erkalten. Das Thermometer gebrauchte folgende Zeiten, um die beistehenden Temperaturintervalle zu durchfallen:

No. I.

Temperatur.	Zeit.	Temperatur.	Zeit.
250° C.		103° C.	
240	45″	102	20″
230	47	101	29
220	48	100	38
210	52	99	4′ 35
200	54	98	1 20
190	58	95	1 42
180	1′ 3	90	1 58
170	1 7	80	2 40
160	1 12	70	2 45
150	1 20	60	3 30
140	1 25	50	4 25
130	1 38		
120	1 47		
110	2		
105	1 12		
104	15		
103	21.		

Wir finden die Verzögerung im Sinken des Thermometers bei einer etwas niedrigeren Temperatur, als sie nach der Abnahme des Widerstandes zu erwarten war. Dieſs werden vorzüglich zwei Umstände bewirken. Der Cylinder, den ich zu dem Erkaltungsversuch benutzte, rührt nicht aus demselben Gusse, wie derjenige, dessen Wider-

stand ich bestimmte. Er wird etwas mehr Einfach-Schwefelkupfer enthalten, da er auf der Oberfläche sich mit Kupferhaaren beim Erstarren bedeckt hatte. Je gröfser aber die Menge des Ću ist, bei desto niedrigerer Temperatur tritt der Stillstand des Thermometers ein. Ich fand ihn bei einem zweiten Cylinder, der noch aus schlecht leitender Masse bestand, bei 97° C., bei einem dritten, der zu den gutleitenden gehörte, aber noch die Elektrolyse zeigte, bei 79°. Bei einem vierten endlich, der zu den besten Leitern gehörte, trat keine auffallende Verzögerung mehr ein.

Folgende Tabellen lehren diefs für die beiden letzten Cylinder:

No. II.

Temperatur.	Zeit.
200° C.	
190	56″
180	1′
170	1 8
160	1 20
150	1 36
140	1 39
130	1 50
120	1 56
110	2 13
100	2 29
90	2 49
85	1 41
84	24
83	28
82	30
81	50
80	1 10
78	5
70	2 30
60	3 45
50	5 5.

No. III.

Temperatur.	Zeit.
200° C.	
190	49″
180	55
170	60
160	1′ 15
150	1 44
140	1 41
130	1 49
120	1 58
110	2 7
100	2 25
90	2 40
80	3 20
70	4 23
60	4 30
50	5 25

Die Hauptursache der mangelhaften Uebereinstimmung liegt sonach in der Methode selbst, durch welche wir die latente Wärme nachweisen. Wir wissen nämlich aus vielen Beispielen, dafs die Körper beim Erkalten ihre Schmelzwärme weit unter der Temperatur, bei der die Aufnahme erfolgt, festhalten können, dafs die meisten sie nicht genau bei derselben Temperatur beim Erkalten angeben. Ebenso wird es sich hier verhalten und wir werden uns mit der Annäherung begnügen müssen.

Das Schwefelsilber.

Bei der Bereitung des Schwefelsilbers zu dem Zwecke, den wir hier verfolgen, mufs man mit der gröfsten Sorgfalt die kleinste Quantität freien Silbers auszuschliefsen suchen. Denn dasselbe schmilzt mit der Schwefelverbindung zusammen und verändert ihr Leitungsvermögen gänzlich. Vor Allem ist der Zutritt der Luft beim Schmelzen zu verhindern, da sie sogleich reducirend durch den Sauerstoff wirkt. Auf folgende Weise habe ich meine Cylinder dargestellt. Ausgewaschenes Chlorsilber wurde noch feucht in das Thongefäfs eines Grove'schen Bechers gebracht und letzterer zusammengestellt, und geschlossen, wie gewöhnlich, nur dafs die Salpetersäure durch verdünnte Salzsäure ersetzt war. Nach einigen Stunden hatte der Strom das Chlorsilber reducirt. Ich mengte das feinzertheilte Metall, als es ausgewaschen und getrocknet war, mit den erforderlichen Schwefelblumen und führte durch mäfsiges Erwärmen im Porcellantiegel die Verbindung herbei. Das Schwefelsilber versetzte ich wiederum mit Schwefel und füllte es in Röhren aus schwerflüssigem Glase, die an dem einen Ende zugeschmolzen waren. Nachdem das andere Ende in eine feine Spitze, die geöffnet blieb, ausgezogen war, wurden die Röhren in ein Gefäfs mit Sand bis zur Spitze eingesenkt und das Ganze in den Ofen gebracht. So lange der Schwefel aus der freien Oeffnung beim Erhitzen entwich, blieb der Ofen ungedeckt. Näherte sich die Schwefelflamme dem Erlöschen, so wurde der Dom auf-

gesetzt, das Feuer verstärkt und eine bestimmte Zeit unterhalten. Das Schwefelsilber schmitzt bei heller Glühhitze, einer Temperatur, bei der auch das Glas zu erweichen beginnt. Man mufs durch einige Versuche die Zeit ermitteln wo ersteres eingetreten, ohne dafs die Hülle gelitten hat. Sie betrug für meinen Ofen 5 bis 6 Minuten. Die Spitze schmilzt gewöhnlich zu und ist im Innern noch mit einem Schwefeltropfen bekleidet. Das Schwefelsilber findet sich im unteren Theile der Röhre als ein Cylinder, dem sich leicht auf der Drehbank eine regelmäfsige Form geben läfst.

Das Schwefelsilber bildet eine geschmeidige, etwas biegsame Masse, die sich leicht mit dem Messer schneiden läfst. Es besitzt eine schwarzgraue Farbe und beträchtlichen Metallglanz. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man die Zersetzung beim Durchleiten eines Stromes. Er entsteht am negativen Ende, an der Stelle, wo das verbindende Metall anliegt, ein schwacher, weifser Silberfleck, der jedoch wenig zunimmt, da der Schwefel als Isolator bald den Strom gänzlich hemmt. Befestigt man die Enden des Cylinders, mit Platin-, oder Silberblech umhüllt, in den Klemmschrauben, die ich oben beschrieben, und erwärmt denselben im Oelbade, so treten schon bei einem Grove'schen Elemente die Erscheinungen ein, wie sie Faraday mittheilt. Der Widerstand nimmt rasch ab. Ist ein Galvanometer mit einfacher Nadel eingeschaltet, so wird letztere immer mehr abgelenkt und nimmt bei 180° C. beinahe die Stelle ein, auf welche sie der Strom ohne das Schwefelsilber bringt. Beim Erkalten geht sie wieder allmälig zurück. Leitet man auch längere Zeit den Strom in erhöhter Temperatur hindurch, so findet man dennoch nur eine ganz geringe Quantität Silber ausgeschieden. Da derselbe in einem Voltameter eine beträchtliche Zersetzung bewirkt hätte, so mufs er fast ganz metallisch geleitet worden seyn. Zwei verschiedene Vorgänge können diefs herbeiführen: Das Schwefelsilber wird entweder ein metallischer Leiter, oder es bildet sich eine Ver-

bindung von Silber zwischen den beiden Enden des Cylinders, die in der noch festen Masse sehr leicht zu Stande kommen mufs. Erstere Erklärung, die Faraday annimmt, scheint durch den Umstand nothwendig, dafs beim Erkalten der Widerstand wieder abnimmt. Wäre ein Silberfaden vorhanden, so sollte man glauben, derselbe müfste bleiben und auch bei niederer Temperatur eine gute Leitung herbeiführen. Ich theilte ebenfalls im Anfange diese Ansicht und unternahm deshalb die genauere Untersuchung. Folgende Erfahrungen sprechen jedoch entschieden für die zweite Auffassung.

Ich umgab die beiden Enden eines Cylinders von etwa 20^{mm} Länge mit Zinkblech, einem Metalle, mit dem sich der Schwefel nicht verbindet und klemmte ihn damit ein. Darauf wurde er in die indifferente Atmosphäre von Kohlensäure eingeschmolzen, im Oelbade auf 190° erhitzt, und nun erst der Strom eines Elementes durchgeleitet. Die einfache Nadel des Galvanometers wich kaum 5° ab und kehrte bald auf 0° zurück. Dasselbe trat ein, als der Strom verstärkt wurde, als zwei Elemente genommen wurden. Demnach leitet das Schwefelsilber auch hier noch als Elektrolyt; der frei gewordene Schwefel hemmt den Durchgang der Elektricität. Wurde jetzt die Richtung des Stromes umgekehrt, so schlug die Nadel sogleich nach entgegengesetzter Seite gegen die Hemmung, oscillirte um 70° und schwankte unregelmäfsig zwischen 60° und 70°; sie ging nicht zurück, so lange die Temperatur unterhalten wurde. Ueber eine halbe Stunde dauerte der Strom; er reducirte während dieser Zeit 0,172 Gr. Silber aus der Lösung des salpetersauren Salzes. Erst beim Erkalten kehrte die Nadel zurück, bereits unter 160° kam sie auf 0°. Das Schwefelsilber zeigte nur eine Spur freies Silber an den Enden.

Dieser Versuch läfst sich nur durch die zweite Erklärung deuten. Während der kurzen Zeit, in welcher die zuerst abgeschiedenen Bestandtheile dem entgegengesetzten Strome den Durchgang gestatten, bildet derselbe sich eine

metallische Verbindung durch ausgeschiedenes Silber, zwischen den beiden Enden. Sie mufs aufserordentlich dünn seyn, da sie trotz der Kürze des Cylinders die Nadel nur 60 bis 70° ablenkt, eine Ablenkung, der ein Widerstand von 50 bis 20 Meter meines Platindrahtes entspricht. Es darf uns daher nicht wundern, wenn dieser feine Faden oder diese Haut beim Erkalten, wo die Masse sich zusammenzieht, zerstört wird, zumal, da unterhalb 180° wie wir bald finden werden, eine bedeutende Verfestigung des Schwefelsilbers eintritt.

Combinirt man das Schwefelsilber am positiven Ende mit Halbschwefelkupfer, so verbindet sich der bei der Elektrolyse austretende Schwefel zu Einfach-Schwefelkupfer. Er verursacht keinen Widerstand mehr, sondern ruft starke Gegenströme hervor. In eine der beiden Schrauben, wurde ein Stück eines bestleitenden Cylinders Schwefelkupfer eingesteckt und so ausgebohrt, dafs eine Hülse übrig blieb, die das Schwefelsilber umfafste. In erhöhter Temperatur, besonders oberhalb 180°, erregt der Strom eines Grove'schen Elements Gegenströme, welche an Intensität die beim Halbschwefelkupfer erhaltenen noch übertreffen. Ihre elektromotorische Kraft schätze ich auf $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{7}$ derjenigen einer Daniell'schen Kette. Die wirksamen Theile, die die Polarisation bedingen, sind in diesem Falle Silber, Schwefelsilber, Einfach-Schwefelkupfer. Das Schwefelkupfer wird nicht zersetzt; davon hatte ich mich vorher überzeugt.

Nach längerem Durchleiten unter diesen Umständen findet man das Silber in etwas gröfserer Menge; es bildet auch, wie das Kupfer, einzelne Haare, in der Nähe des negativen Poles. Doch wird immer nur ein kleiner Theil des Stromes elektrolytisch geleitet, da eine metallische Verbindung zwischen den Enden entsteht. Unterhält man den Strom bei dieser Combination während des Erkaltens, so geht die Nadel leise zurück. Der Widerstand des Cylinders bleibt auch bei gewöhnlicher Temperatur ein geringer. In einem frischen Stücke, das auf obige Weise verbunden ist, erfolgt eine allmälige Zunahme der Leitung, wenn bei

niederer Temperatur der Strom unterhalten wird; die Nadel weicht immer mehr ab, natürlich um so langsamer, je weniger Erwärmung stattgefunden. Es erklärt sich diefs leicht. Der austretende Schwefel bewirkt hier dem Strome kein Hemmnifs, das Einfach-Schwefelkupfer verbreitet sich im Halbschwefelkupfer, die Elektrolyse kann fortdauern und den Silberfaden herstellen. Erhitzt man einen Cylinder, der auf diese Weise gutleitend geworden, über 180° so ist er es in der Regel nach dem Erkalten nicht mehr; die metallische Verbindung ist zerstört.

Ich habe nur das Schwefelkupfer geeignet gefunden, den Widerstand am positiven Pole ganz zu verhindern. Die Metalle vermögen es nicht. Sogar das Silber, von dem man es sicher erwarten sollte, scheint sich nicht sogleich mit dem austretenden Schwefel zu verbinden. Wenigstens findet man den Widerstand eines Cylinders, der mit Silberblech eingeklemmt ist, in der Differential-Vorrichtung, bei derselben Temperatur weit gröfser, wenn ein stärkerer, wie wenn ein schwächerer Strom zum Messer benutzt wird. Erst in höheren Temperaturen hört der Unterschied auf.

Um annähernde Werthe der Widerstände des Schwefelsilbers für die verschiedenen Temperaturen zu erhalten, blieb daher nur die Combination mit bestleitendem Schwefelkupfer übrig, obgleich sie durch die Gegenströme ebenfalls vieles zu wünschen läfst. Es war nöthig, beide Enden des Schwefelsilbers mit Schwefelkupfer zu verbinden, weil bei einseitiger Herstellung ein schwacher Strom in dem Systeme sich einstellt, der besonders in höhere Temperaturen sehr störend wird. Der Strom, den ein Grove'sches Element zum Messer lieferte, wurde wieder bedeutend geschwächt. Ein Cylinder, dessen Länge 20^{mm}, dessen Durchmesser $5{,}3^{mm}$ betrug, hatte folgende Widerstände bei den beistehenden Temperaturen:

Temperatur.	Widerstand.		
84,1° C.	9. 537	Meter Platindraht	(Durchm. 0,4987mm)
93	9. 395	»	»
113,2	9. 142	»	»
129,2	9. 120	»	»
148	9. 67	»	»
158,2	9. 40,5	»	»
165,2	9. 25,6	»	»
170	9. 13,8	»	»
180,5	9. 0,88	»	»
195	9. 0,77	»	»

Für niedrigere Temperaturen als 84°, habe ich keine Bestimmungen gemacht, da meine Widerstandsrollen nicht ausreichen.

Sämmtliche Erscheinungen, welche wir beim Schwefelsilber gefunden, sprechen für die elektrolytische Natur desselben. Die Abnahme des Widerstandes beim Erwärmen wird durch eine Erweichung bedingt. Dieselbe ist über 180° C. bereits so beträchtlich, dafs ein Stück unseres Schwefelmetalls, welches man längere Zeit auf einer solchen Temperatur in einem indifferenten Medium erhält, seine Gestalt ändert und auf seiner unteren Seite mehr oder weniger die Form des Gefäfses annimmt. Seine Oberfläche bedeckt sich mit feinen, glatten, glänzenden Krystallen, die Rhombendodekaëder sind, und nicht selten die Gröfse einiger Linien erreichen. Die Masse wird daher so weich, dafs die Theilchen sich zu Krystallen gruppiren können.

In der Reihe der Widerstände fällt sogleich die bedeutende Abnahme oberhalb 170° auf. Hier wird daher eine starke Erweichung eintreten, demnach Wärme in gröfserer Menge aufgenommen werden müssen. Wir haben, um uns davon zu überzeugen, wie beim Halbschwefelkupfer zu verfahren. Ein Cylinder Schwefelsilber, der dieselben Dimensionen hatte und in die Messinghülse pafste, gebrauchte zum Erkalten folgende Zeiten:

Temperatur.	Zeit.	Temperatur.	Zeit.
250° C.		150° C.	
240	32"	140	40"
230	33	130	50
220	35	120	1' 8
210	37	110	1 19
200	40	100	1 33
190	43	90	1 45
180	52	80	2 10
170	1' 10		
165	1		
160	3		
155	50		
150	20.		

Das Sinken des Thermometers verzögerte sich am stärksten zwischen 164° und 162°. Bei einem anderen Cylinder trat der Stillstand bei 167° ein. Die mangelhafte Uebereinstimmung der beiden Reihen wird auch hier durch die Methode selbst bedingt seyn.

Ueberblicken wir die Resultate der Untersuchung. Das Verhalten unserer beiden Schwefelmetalle bietet in elektrischer Hinsicht nichts Abnormes mehr. Ungeachtet die optischen Eigenschaften metallische Leiter in ihnen erwarten lassen, erweisen sie sich als Elektrolyte. Bereits weit unter ihrem Schmelzpunkte, der erst bei heller Glühhitze eintritt, erweichen sie und nehmen latente Wärme auf. Es geschieht diefs nicht regelmäfsig, sondern das Halbschwefelkupfer bindet oberhalb 103° C., das Schwefelsilber oberhalb 170° C. eine gröfsere Menge. In dem Maafse, als sie erweichen, wird die Elektrolyse erleichtert, nimmt ihr Widerstand ab.

In chemischer Hinsicht bietet das Resultat noch dadurch Interesse, dafs es gerade die beiden Schwefelmetalle sind, welche auch hier die gröfste Aehnlichkeit besitzen, welche sich in ihren Verbindungen vollständig vertreten, isomorphe Körper bilden.

Die meisten Schwefelverbindungen der schweren Me-

talle verhalten sich zum elektrischen Strome wie die Metalle selbst. Ihr Widerstand ist klein und nimmt beim Erwärmen zu. Ich habe nur die gewöhnlichen Metalle berücksichtigt. Es gehören in diese Klasse: Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelquecksilber ($\overset{,}{Hg}$ und $\overset{,}{Hg}$), Schwefelkupfer ($\overset{,}{Cu}$), so wie die Kiese: Schwefeleisen, Schwefelnickel, Schwefelkobalt.

Im Allgemeinen gestattet die Farbe, mit welcher Schwefelwasserstoff die Verbindungen aus den Auflösungen der Salze niederschlägt, einen Schlufs auf ihr elektrisches Leitvermögen. Die genannten Schwefelmetalle werden alle schwarz gefällt. Während der rothe Zinnober isolirt, ist das schwarze Quecksilbersulfid, wie schon Munck af Rosenschöld fand, ein vortrefflicher metallischer Leiter. Da es nur pulverförmig zu erhalten ist, so läfst sich sein Widerstand leider nicht messen.

Die Schwefelmetalle, welche mit einer anderen Farbe gefällt werden, isoliren den galvanischen Strom. Ich nenne Schwefelzink, Schwefelkadmium, Schwefelmangan, Schwefelantimon. Die drei letzten werden in hoher Temperatur bessere Leiter, bieten jedoch der genaueren Untersuchung grofse Schwierigkeiten. Schwefelkadmium ist nicht schmelzbar, sondern verflüchtigt sich in der Weifsglühhitze; Schwefelmangan vermochte ich vor der Esse ebenfalls nicht zum Flusse zu bringen. Erst bei der Glühhitze nimmt der Widerstand der beiden Körper bedeutend ab. Beim Schwefelantimon tritt die bessere Leitung nicht weit unterhalb des Schmelzpunktes ein. Es ist wahrscheinlich, dafs in allen drei Fällen eine Elektrolyse eintritt, welche durch eine Erweichung bedingt wird, jedoch vermag ich es nicht zu beweisen. Auf das Schwefelantimon werde ich vielleicht bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Aufser dem Schwefelsilber und Halbschwefelkupfer bildet noch das Zinnsulfür eine Ausnahme von obiger Regel. Sein Widerstand ist trotz der schwarzen Farbe bei gewöhnlicher Temperatur sehr grofs, nimmt aber beim Erwärmen ab. Ich habe es nicht genauer studiren können, da

es seines weichen krystallinisch-blättrigen Zustandes wegen keine Einklemmung gestattet, und erst oberhalb 300° die bessere Leitung sich einstellt. Zinnsulfid ist bekanntlich ein metallischer Leiter.

Ich war neugierig, das elektrische Verhalten der Verbindungen, welche Silber und Kupfer mit dem Selen eingehen, kennen zu lernen. Beide sind gute metallische Leiter. Halbselenkupfer wurde mehrmals umgeschmolzen, Selensilber sowohl als Niederschlag, durch Selenwasserstoff gefällt, wie geschmolzen untersucht. Es folgen zum Schlufs ihre Widerstände, wobei der des Platins zur Einheit gewählt wurde:

Selensilber.

Widerstand bei	0°	24,5
» bei	100	31,8

Halbselenkupfer.

Widerstand bei	0°	155,5
» bei	100	278,9.

II. *Ueber die Construction eines Elektrometers; von Hankel.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandlungen d. K. Sächs. Gesell. d. Wiss. 1851 No. II.)

Die Verbesserung und Vervollkommnung der zur Wahrnehmung und Messung der Elektricität dienenden Instrumente ist für die Entwickelung der Elektricitätslehre von grofser Wichtigkeit, und es dürfte daher die Mittheilung der Construction eines solchen Instrumentes, welches alle bisher gebrauchten rücksichtlich der Empfindlichkeit bei Weitem übertrifft und doch zugleich eine Messung der Stärke der Elektricität, so wie die Erkennung ihrer positiven oder negativen Beschaffenheit gestattet, nicht überflüssig erscheinen.

Dasjenige Instrument, welches sich bisher durch die gröfste Empfindlichkeit auszeichnete, war das sogenannte Bohnenberger'sche Elektrometer oder richtiger Elektroskop; aber ungeachtet seiner grofsen Empfindlichkeit vermochte es doch nicht, die schwache elektrische Spannung, welche durch zwei in Berührung befindliche Stücke verschiedener Metalle (z. B. Kupfer und Zink) hervorgerufen wird, ohne weitere Hülfsvorrichtungen unmittelbar nachzuweisen; oder es gelang eine solche Nachweisung nur unter den allergünstigsten Verhältnissen. Wollte man unter weniger günstigen Verhältnissen diese durch Berührung erzeugte Elektricität mittelst dieses Instrumentes wahrnehmen, so bedurfte es stets der Verstärkung derselben durch Ansammlung in einem Condensator. An eine genaue Messung der mit diesem Instrumente wahrgenommenen Elektricität war gar nicht zu denken, und am allerwenigsten in solchen Fällen, wo erst noch die Hülfsleistung des Condensators erfordert wurde.

Der Grund, warum das Bohnenberger'sche Instrument keine genaue Messung gestattet und nur jene oben bezeichnete Gränze der Empfindlichkeit zuläfst, liegt in der bei seiner Ausführung bisher angewandten Construction. Das Goldblättchen, welches zwischen zwei mit den Polen einer Zamboni'schen Säule verbundenen Messingscheiben hängt, hat nämlich zwischen diesen Platten keine sehr stabile Lage, und es genügt deshalb eine geringe Aenderung in der Stärke des einen Pols, um das Goldblättchen mehr oder weniger aus seiner Lage zu verrücken. Eine solche Aenderung in der Stärke des einen Poles, oder überhaupt eine ungleichmäfsige Aenderung in der Stärke beider Pole ist aber bei den Zamboni'schen Säulen wegen ihrer geringen Leitung im Innern gar nicht zu vermeiden. Riefs hat zweckmäfsig einen metallischen Cylinder in der Nähe beider Pole der Zamboni'schen Säule angebracht und sucht durch Verbindung und gleichzeitige Ableitung ihre Gleichheit zu erhalten. Es läfst sich nicht läugnen, dafs diese Anordnung bei nur elektroskopischen Untersuchungen ihre

guten Dienste leistet; sie vermag aber nicht das Instrument noch empfindlicher oder zu eigentlichen Messungen brauchbar zu machen. Und doch ist es wünschenswerth selbst so schwache Elektricitäten, wie sie bisher durch den Condensator wahrnehmbar gemacht werden konnten, auch ohne diesen der Messung zu unterwerfen.

So lange eine Ungleichheit und ein Schwanken in den Einwirkungen beider Pole auf das zwischen ihnen hängende Goldblättchen nicht ausgeschlossen wird, so lange ist eine Erhöhung der Empfindlichkeit dieses Instrumentes ganz unmöglich, weil bei der geringen Stabilität die Polplatten dem Goldblättchen nicht zu nahe gebracht werden dürfen, damit nicht eine geringe relative Veränderung in der elektrischen Einwirkung beider Pole das Goldblättchen zu merklich aus seiner Lage verrücke, oder gar zum Anschlagen an die eine Polplatte zwinge.

Das Mittel zur Abstellung dieses Uebelstandes lag indefs nicht fern; es genügte einfach die bisher angewandte trockne Säule durch einen gewöhnlichen Trogapparat im kleinsten Maafsstabe zu ersetzen. Durch die Erfahrung habe ich mich überzeugt, dafs wirklich durch Anwendung eines solchen Trogapparates, dessen beide Pole ich mit zwei Messingplatten, zwischen welchen das Goldplättchen hängt, verband, alle früheren Hindernisse verschwunden sind, dafs also das Goldblättchen in seiner Lage ruhig verbleibt, weil die Spannung an beiden Polen gleich grofs ist, und dafs ich daher die mit den Polen des Trogapparates verbundenen Messingplatten dem Goldblättchen bis auf weniger als eine halbe Linie gleichzeitig nähern kann, ohne dafs das Goldblättchen an die eine oder andere Platte von selbst (ohne die Einwirkung einer von aufsen dem Goldblättchen mitgetheilten Elektricität) anschlägt. Vielleicht möchte Jemand glauben; dafs die Einführung der nassen Säule anstatt der trocknen etwas Unbequemes und Zeitraubendes sey. Für die gewöhnlichen elektroskopischen Versuche, welche in dieser Beziehung nur allein in Betracht kommen können, da sie allein bei der bisherigen Einrich-

tung möglich waren, ist dem aber durchaus nicht so. Ich bediene mich eines Trogapparates, welcher aus einer Reihe von kleinen ungefähr ein Zoll hohen Gläsern besteht, welche Wasser enthalten, und in welche aus Kupfer und Zink zusammengelöthete Bogen gestellt werden. Meistens gebrauche ich nur wenige Elemente; selbst ein einziges genügt. Das erste Zink und das letzte Kupfer sind mit den beiden Messingplatten, zwischen denen das Goldblättchen hängt, durch Drähte verbunden. Die Arbeit, fünf bis sechs oder auch selbst zwanzig solcher Bogen in die Gläser einzustellen, hält nicht auf; und ebenso wenig das Herausheben und Abtrocknen derselben nach Beendigung der Versuche; es kostet sicher weniger Zeit als bei der bisherigen Einrichtung die Einstellung der Polplatten, um ihre Einwirkungen auf das Goldblättchen gehörig auszugleichen.

Bei der Gleichheit und Beständigkeit der in den beiden Polplatten vorhandenen elektrischen Spannungen läfst sich aber die von mir construirte Vorrichtung auch gleichzeitig zu genauen Messungen verwenden. Ich benutze nur geringe Ausschläge, bei denen das Goldblättchen sich wenig aus seiner Lage entfernt, beobachte aber den Ausschlag des Goldblättchens nicht mit freiem Auge, sondern mit einem zusammengesetzten Mikroskope, welches horizontal vor dem Endpunkte des Goldblättchens liegt und in seinem Oculare ein Glasmikrometer trägt. Die Theilstriche des Ocularmikrometers, welche ungefähr um Fünftel Millimeter von einander entfernt sind, habe ich absichtlich etwas tief ziehen lassen, damit sie leichter auch bei ungünstiger Beleuchtung sichtbar bleiben. Die Messung geschieht durch Ablesung der Stellung irgend eines auffallenden und daher leicht wieder erkennbaren Punktes an dem unteren Ende des Goldblättchens; denn auch bei dem möglichst scharfen Durchschneiden erscheinen die Ränder des Goldblättchens bei der angewandten Vergröfserung noch zerrissen. In dem Gesichtsfelde befinden sich vierzig Theilstriche des Glasmikrometers; da je zwei benachbarte Striche in einem Abstande von mehr als einer Linie erscheinen, so

kann ein Zehntel der Theilung mit aller Sicherheit abgeschätzt werden.

Um die Empfindlichkeit des Instrumentes beliebig erhöhen und erniedrigen zu können, ist jede der beiden Polplatten mittelst einer Schelllackstange an einem Schlitten befestigt, welcher sich vermittelst einer Mikrometerschraube auf einem dreikantigen Prisma um zwanzig Millimeter dem Goldblättchen nähern und von ihm entfernen läfst.

Den Fufs des Instrumentes, welches ich durch den hiesigen Mechanicus Leyser habe ausführen lassen, bildet, um sein Gewicht und damit die Sicherheit seiner Stellung zu vermehren, eine auf ihrer Oberfläche sehr stark gefirnifste Serpentinplatte, 205^{mm} lang (in der Richtung von vorn nach hinten) 175^{mm} breit (von rechts nach links) und 32^{mm} dick, welche durch drei messingene Stellschrauben horizontal gestellt werden kann. Auf dieser Serpentinplatte als Bodenplatte sind vier 6,5^{mm} dicke Glasplatten zu einem parallelepipedischen Kasten zusammengestellt; die beiden Glasplatten, welche die Seitenwände bilden, sind 160^{mm} lang und hoch, die beiden übrigen, die vordere und hintere Platte sind eben so hoch, aber nur 128^{mm} lang (oder breit). In der Mitte der vorderen Glaswand ist eine Oeffnung von 38^{mm} Durchmesser eingeschliffen. Eine in diese Oeffnung eingekittete Messingfassung enthält einen in der Richtung von rechts nach links mittelst einer Mikrometerschraube verschiebbaren Theil, welcher eine 30^{mm} lange, horizontal von vorn nach hinten liegende Röhre zur Aufnahme des Körpers des Mikroskops trägt. Durch Vor- und Rückwärtsschieben des Mikroskops in dieser Röhre, läfst sich ein bestimmter Punkt des Goldblättchens so einstellen, dafs er, wenn die Stellung des Glasmikrometers im Ocular berichtigt ist, auf der Theilung dieses Mikrometers vollkommen deutlich erscheint. Durch die vorstehend erwähnte, in horizontaler Richtung von rechts nach links und umgekehrt mittelst der Mikrometerschraube ausführbare Verschiebung des Mikroskops kann das Goldblättchen oder der an ihm als Merkzeichen angenom-

nommene Punkt auf jeden beliebigen Theilstrich eingestellt werden.

Der unten durch die Serpentinplatte und an den Seiten durch die vier Glasplatten gebildete Kasten, dessen obere Ränder durch Abschleifen genau in einer Ebene liegen, wird von oben durch eine Glasplatte, welche 169^{mm} lang, 134^{mm} breit und 6,5^{mm} dick ist, geschlossen. In den vier Ecken des Kastens befinden sich vier messingene Säulen, welche unten mit ihren Zapfen durch die Serpentinplatte hindurchgehen und auf der unteren Seite derselben mittelst Schrauben befestigt sind; an den obern Enden dieser Säulen befinden sich ebenfalls Zapfen, welche in Schrauben endigen. Diese Zapfen gehen durch vier in den Ecken der als Deckel dienenden eben erwähnten Glasplatte entsprechend angebrachte Oeffnungen, und durch auf der oberen Seite aufgesetzte Schrauben (mit untergelegten Elfenbeinscheibchen) läfst sich die Deckelplatte auf dem Kasten vollständig feststellen.

Aufser diesen vier nahe an den Eckpunkten befindlichen Durchbohrungen ist der Deckel noch an sieben anderen Stellen durchbohrt. Die Mittelpunkte von fünf dieser Durchbohrungen liegen in einer Linie, welche parallel mit der kurzen Dimension (von rechts nach links) des Deckels geht und 48^{mm} von der hintern Kante desselben absteht. Die mittlere dieser Durchbohrungen ist die gröfste, ihr Durchmesser beträgt 10^{mm}; sie enthält in einer Fassung eine kleine der Länge nach aufgeschlitzte und mit einem umgelegten zum Zusammenpressen eingerichteten Ringe versehene messingene Röhre. Diese Röhre dient zur Aufnahme eines 8,7^{mm} dicken Schellackcylinders, der in seiner Axe einen Messingdraht enthält, welcher letztere an seinem untern Ende das Goldblättchen und an dem oberen ein Schraubengewinde zur Aufnahme einer Kugel, Scheibe oder Schraubenklemme trägt. Durch Auf- und Abschiebung und durch Drehung dieses Cylinders läfst sich das Ende des Goldblättchens gehörig zwischen die Platten und in die richtige Höhe für das Mikroskop einstellen; der vor-

hin erwähnte Messingring dient zur Befestigung des Schellackcylinders in der gewünschten Stellung.

Die auf jeder Seite dieser gröfseren Durchbohrung befindlichen zwei kleineren Durchbohrungen dienen zur Aufnahme von Schrauben, welche die Befestigung zweier Messingstücke an der unteren Fläche des Deckels bewirken. Zwischen den beiden Messingstücken jederseits liegt ein dreiseitiges stählernes Prisma, auf welchem sich ein messingener Schlitten mittelst Mikrometerschrauben, welche durch den oberen Theil des Schlittens hindurchgehen und ihre beiden festen Lager in den erwähnten Messingstücken haben, in der Richtung von rechts nach links und umgekehrt verschieben läfst. Die beiden Mikrometerschrauben verlängern sich nach aufsen und treten durch einen genau passenden Einschnitt in den beiden verticalen Seitenwänden des Kastens heraus; sie tragen an diesem äufsern Ende einen Kopf zum Drehen und einen auf seinem Rande eingetheilten Kreis, der wie gewöhnlich stellbar ist. Die Marke zum Ablesen befindet sich auf einem bis an diese Theilung hinreichenden Messingstreifen, welcher jederseits auf der oberen Seite des Glasdeckels liegt und zugleich den beiden Schrauben, welche das Prisma sammt Schlitten und Schraube tragen, als Unterlage dient. An den Messingstücken, welche das Prisma tragen, ist noch auf der Vorderseite ein Messingstreifen mit einer Theilung angebracht, welche durch die Stellung eines auf dem Schlitten gezogenen Striches die Anzahl der ganzen Umgänge der Mikrometerschrauben anzeigt.

An jedem Schlitten befindet sich ein 8^{mm} dicker Schellackcylinder, welcher mit Hinzunahme seiner untern Messingfassung bis in die Mitte der Höhe des Kastens hinabreicht. An jeder unteren Messingfassung befindet sich ein 12^{mm} langer horizontaler, nach dem Goldblättchen zu gerichteter Messingarm, welcher an seinem Ende eine durch ein Charniergelenk, welches die Bewegung auf- und abwärts gestattet, verbundene Messingplatte von ungefähr elliptischer Form (verticaler Durchmesser der Platte 24^{mm},

horizontaler von vorn nach hinten 16^{mm}) trägt. Die Beweglichkeit beider Platten gestattet sie einander parallel und senkrecht auf die Richtung der Prismen zu stellen; es läfst sich diefs um so leichter ausführen, da die Platten bis zur Berührung einander genähert werden können.

In einer Linie, welche mit der vorderen Kante des Deckels parallel geht, aber 48^{mm} von ihr absteht, befinden sich in einem Abstande von 60^{mm} die beiden noch übrigen der erwähnten Durchbohrungen, welche Metallfassungen mit Drahtklemmen ober- und unterhalb enthalten. Von jeder der untern Messingfassung der beiden Schellakcylinder geht ein zu einer schlaffen Spirale gewundener sehr dünner Draht zu der auf seiner Seite befindlichen Drahtklemme an der unteren Seite des Deckels. Die oberen Drathklemmen dienen zur Aufnahme der Poldrähte des Trogapparates. Durch diese Klemmen und die spiralförmig gewundenen Drähte stehen also die unteren Metallfassungen und die mit ihnen zusammenhängenden elliptischen Messingplatten, zwischen welche das Goldblättchen zu stehen kommt, mit den Polen der Säule in Verbindung.

Es sind absichtlich alle Theile des Apparates, mit Ausnahme des Mikroskops, an der einen Glasplatte des Deckels befestigt. Man kann nämlich bei der getroffenen Einrichtung vor Einführung des Goldblättchens und Anbringung der Poldrähte in die oberen Klemmen den Deckel abnehmen, mit seiner obern Fläche nach unten wenden und in dieser Stellung alle seine Theile mit voller Bequemlichkeit in die gewünschte Lage bringen. Ist diefs geschehen, so ist nach dem Aufschrauben des Deckels auf den Glaskasten der Apparat bis auf das einzuführende Goldblättchen und die Verbindung mit der Säule zum Gebrauche fertig.

Ich hätte gern anstatt des Glaskastens einen Kasten aus Metallplatten angewendet, zog aber der Durchsichtigkeit wegen doch das Glas vor. Die Elektricitäten sind übrigens auch nie so stark und kommen dem Glase nie so nahe, dafs sich Störungen besorgen liefsen. Der einzige Uebelstand, der eintreten kann und auch Anfangs eintrat,

war der, dafs von den Klemmschrauben, welche die Poldrähte aufnehmen, etwas Elektricität sich über die Glasfläche bis zu der Messingfassung, welche den Schellackcylinder mit dem Goldblättchen aufnimmt, verbreitet. Diesen Uebelstand habe ich aber sehr leicht dadurch beseitigen können, dafs ich mitten zwischen der hintern und vordern Löcherreihe des Deckels einen Streifen Staniol rings um den Deckel, sowohl an seiner obern als auch untern Fläche und den beiden seitlichen Kanten herumgeklebt und mit dem Erdboden in leitende Verbindung gesetzt habe, wodurch natürlich die von den Klemmschrauben aus auf der Glasfläche sich verbreitende Elektricität nicht bis zu jener Messingfassung gelangen kann. Eine solche leitende Verbindung stelle ich auch zwischen allen übrigen Metalltheilen des Apparates, so weit sie nicht zur Aufnahme von Elektricität dienen sollen, her. Auf diese Weise ist jede störende Anhäufung von Elektricität vermieden und doch der Vortheil einer durchsichtigen Hülle erhalten. Bei Anwendung eines Metallkastens hätte es übrigens doch auch mehrerer Glaseinsätze zu den nöthigen Ablesungen des Mikroskops und der beiden die ganzen Umgänge angebenden Scalen bedurft. Die gröfsere Billigkeit spricht aufserdem für Beibehaltung des Glases, und das Einschleifen von 11 Löchern in eine 6,5^{mm} dicke Glasplatte ist bei einiger Vorsicht ohne alle Gefahr durchzuführen.

Die Ausschläge des Goldblättchens erfolgen sehr schnell und lassen sich auch sofort messen, weil das Goldblättchen gleich still steht. Man kann dieselben noch zweckmäfsig vergröfsern, wenn man die Pole der Volta'schen Säule oder des Trogapparates erst zu einem Commutator leitet, dessen zur Herstellung der Verbindungen nothwendige metallische Theile durch Schellackstangen gehörig isolirt sind. Durch die Umlegung des Commutators wird die in der Polplatte angehäufte Elektricität in die entgegengesetzte, und damit auch der Ausschlag des Goldblättchens in den gerade entgegengesetzten verwandelt. Der Ausschlag erscheint also verdoppelt.

III. *Versuch die Absorptions-Verhältnisse des Cordierites für rothes Licht zu bestimmen; von Beer in Bonn.*

In der Absicht, für die mit der Polarisations-Richtung veränderlichen Absorptions-Kräfte des Cordierites numerische Verhältnisse zu gewinnen, habe ich eine Reihe photometrischer Bestimmungen an diesem Körper vorgenommen, deren Ergebnisse ich hier mittheile.

Der untersuchte Krystall hat die Gestalt eines rechtwinkligen Parallelepipedums; wir wollen seine Flächen-Paare mit A, B, C bezeichnen. Die Flächen A sind mit den optischen Axen parallel. Die Normale des Paares B, welche hiernach in der Ebene der optischen Axen liegt, bildet mit der ersten Mittellinie (der Hauptaxe der Grundform) einen Winkel, der von 10^{0} wenig verschieden ist. Einen gleichen Winkel schliefst die Normale der Seiten C mit der zweiten Mittellinie ein. Das Sphärometer gab mir für die mittleren Dimensionen D_3, D_1 und D_2 nach den Normalen auf A, B und C bezüglich 1630, 2220 und 2065 Theilstriche des Limbus, woraus sich, da 4845 dieser Striche auf ein Centimeter gehen, ergiebt:

$$D_1 = 4^{mm},58\,.., \quad D_2 = 4^{mm},26\,.., \quad D_3 = 3^{mm},36\,..$$

Das Photometer, welches ich mir eiurichtete, besteht erstlich aus einer festen, den Körper bildenden Hülse H. Sie schliefst einen Kalkspath K von $1^{cm},5$ Dicke ein, von dessen Spaltungsflächen ein Paar durch Politur eben gemacht worden ist und auf der Axe der Hülse senkrecht steht. In der letzteren steckt eine zweite drehbare Hülse, die einen zweiten mit K gleichbeschaffenen Kalkspath K' trägt. Ein Index, der an H ansitzt, und sich auf einem an H befestigten Theilkreis bewegt, giebt die Drehung der Hülse H' und somit den Winkel zwischen den Hauptschnitten beider Kalkspäthe an. An dem äufseren Ende von H befindet sich ferner der Objectiv-Theil, an dem

von H' das Ocular. Jener besteht aus zwei Hülsen h_1 und h_2, die sowohl zumal um die Axe des Instrumentes gedreht werden können, als auch die äufserste h_2 noch eine Drehung in der anderen h_1, die in H steckt, zuläfst. Das Objectiv kann mittelst Marke und Theilung genau von 45° zu 45° in der Hülse H herumgedreht und eingestellt werden. Der Oculartheil setzt sich in ähnlicher Weise aus den Hülsen h'_1 und h'_2 zusammen, von welchen jene, die in H' steckt, eine Linse einschliefst, diese, die äufserste, ein gefärbtes Glas aufnehmen kann. Den Schlufs bildet endlich am Objectiv eine ebene Platte mit axialer kreisförmiger Oeffnung von nahe 2^{mm} Durchmesser, am Ocular eine Platte mit Pupille.

Bei dem Gebrauch des Instrumentes wurde zuvörderst die Lupe auf die Oeffnung des Objectives gerichtet. Von dieser erblickt man alsdann, wenn die Hauptschnitte der Kalkspäthe gegeneinander geneigt sind, vier deutliche Bilder, von den Strahlen herrührend, deren durch zweimalige Doppelbrechung erlittene Modificationen gewöhnlich durch die Symbole *oo*, *oe*, *eo*, *ee* bezeichnet werden. Die Hülse H' wird hierauf gedreht, bis zwei der Bilder, nämlich *oe* und *eo* verschwinden, bis also die optischen Axen der beiden Kalkspäthe parallel laufen. Von der Lage, welche alsdann der Hauptschnitt von K' einnimmt, werden die Azimute nach rechts und nach links hin gerechnet. Mit einer Seitenfläche wird der Krystall vor die Oeffnung des Objectives durch kanadischen Balsam angekittet, die Hülse H' in das Azimut 45° gedreht, und, nachdem diefs geschehen, wird die Hülse h_2 des Objectives mit dem darauf sitzenden Krystalle gedreht, bis alle vier Bilder, bei Anwendung von weifsem Lichte, genau in derselben Nüance gefärbt erscheinen. Diefs Einstellen kann mit grofser Genauigkeit ausgeführt werden. Dreht man hierauf den Krystall mittelst der Hülse h_1 nach der einen oder andern Richtung um 45°, so kann man sicher seyn, dafs von den Axen des mit der angekitteten Fläche parallelen Schnittes der Elasticitäts-Fläche eine in den Hauptschnitt des Kalk-

spathes K, also in das Azimut 0° fällt, die andere aber im Azimut 90° liegt.

Für eine bestimmte Farbe seyen a_1 und a_2 die Amplituden der Oscillationen, die in dem durch den Krystall gegangenen Lichtbündel parallel mit den Axen der angekitteten Fläche vor sich gehen. Die Amplituden (e) und (o) der beiden Bilder, welche der erste Kalkspath erzeugt, verhalten sich dann wie a_1 und a_2, so dafs wir setzen können $(e)=\lambda a_1$, $(o)=\lambda a_2$. Hiernach hat man, wenn der Hauptschnitt des zweiten Kalkspathes K' im Azimut α liegt, für die Amplituden (eo) und (ee) der beiden von e herrührenden Bilder, sowie für die Amplituden (oo) und (oe) der beiden von o herrührenden Bilder:

$$(eo)=\lambda'(e)\sin\alpha,\quad (ee)=\lambda'(e)\cos\alpha,$$
$$(oo)=\lambda'(o)\cos\alpha,\quad (oe)=\lambda'(o)\sin\alpha,$$

also auch:

$$\frac{(eo)}{(oo)}=\frac{(e)}{(o)}\operatorname{tang}\alpha=\frac{a_1}{a_2}\operatorname{tang}\alpha,$$
$$\frac{(ee)}{(oe)}=\frac{(e)}{(o)}\operatorname{cotang}\alpha=\frac{a_1}{a_2}\operatorname{cotang}\alpha.$$

Wird der Kalkspath K' nach der einen oder andern Seite hin in ein solches Azimut α_1 gedreht, dafs die Bilder eo und oo gleich hell erscheinen, so ist:

$$\frac{a_2}{a_1}=\operatorname{tang}\alpha_1.$$

Und dreht man um α_2, bis die Intensität von ee und oe gleich wird, so ist:

$$\frac{a_2}{a_1}=\operatorname{cotang}\alpha_2.$$

In der Tangente und Cotangente der beobachteten Winkel α_1 und α_2, die sich zu 90° ergänzen müssen, erhalten wir sonach unmittelbar das Verhältnifs der Amplituden a_1 und a_2, welches uns weiter auf die Absorptions-Verhältnisse des Krystalles schliefsen läfst.

Bei der Bestimmung der Winkel α_1 und α_2 für die Flächen A, B und C des oben erwähnten Cordierit-Krystalles wandte ich rothes Licht an: vor das Sehloch des Oculares schaltete ich, sobald der Krystall bei Anwendung

von weifsem Lichte eingestellt war, eine Platte von rothem Ueberfangglase ein, die schon sehr homogenes Licht lieferte, dabei aber nicht allzu tief gefärbt war. Ich lasse jetzt die Ergebnisse meiner Messungen folgen.

Die Amplituden der Oscillationen, welche mit der ersten und zweiten Mittellinie und mit der Normalen der optischen Axen parallel sind, seyen, wenn die Amplitude der mit denselben Richtungen parallelen einfallenden Oscillationen der Einheit gleich genommen wird, bezüglich σ_1, σ_2 und σ_3. Die Amplituden der Oscillationen, welche auf *B* oder auf *C* senkrecht stehen und folglich gegen die erste oder die zweite Mittellinie um 10° geneigt sind, seyen σ'_1 und σ'_2. Die Fläche *A*, welche die optischen Axen und ihre Mittellinien enthält, lieferte das Verhältnifs $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$. Es ist, wie ich bereits in meinem ersten Aufsatze, über Pleochroïsmus erwähnt habe, kleiner als die Einheit. Ich fand es näher bestimmt durch die Winkel $\alpha_1 = 17^\circ,43$, $\alpha_2 = 72^\circ,7$. Diese sind die Mittel aus den beiden folgengenden Beobachtungsreihen.

Fläche *A*.

	Azimut α_1.	Fehler.	Azimut. α_2.	Fehler.
	17°	+0,43	72°	+0,7
	18	− 0,57	72,5	+0,2
	17	+0,43	71	+1,7
	17,3	+0,13	73	− 0,3
	17,3	+0,13	72,3	+0,4
	17,6	− 0,17	73,6	− 0,9
	17,6	− 0,17	73	− 0,3
	17,5	− 0,07	73,3	− 0,6
	17	+0,43	72,5	+0,2
	18	− 0,57	73,8	− 1,1
Mittel	17,43		72,7	

Nehmen wir das Mittel aus allen Beobachtungen, so ergiebt sich:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \text{tang } 17^\circ,365.$$

Die Fläche *B* lieferte die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Azimute.

Fläche *B*.

	Azimut α_1.	Fehler.	Azimut α_2.	Fehler.
	19°	+0,25	71°,3	−1,07
	20	−0,74	69 ,1	+1,13
	18 ,2	+1,05	71	−0,77
	19 ,5	−0,25	71 ,3	−1,07
	19 ,6	−0,34	70 ,1	+0,13
	19 ,6	−0,34	71 ,4	−1,17
	19	+0,25	70	+0,23
	19 ,4	−0,15	69 ,5	+0,73
	20	−0,75	68 ,6	+1,63
	18 ,2	+1,05	70	+0,23
Mittel	19 ,25		70 ,23	

Der mittlere Werth 19°,51 des Azimutes α_1 aus allen Beobachtungen giebt also:

$$\frac{\sigma'_2}{\sigma_3} = \text{tang } 19°,51.$$

Für die letzte Fläche endlich fand ich folgende Azimute:

Fläche *C*.

	Azimut α_1.	Fehler.	Azimut α_2.	Fehler.
	36°,5	−1,39	55°,3	+0,12
	35 ,3	−0,19	53 ,8	+1,62
	35 ,4	−0,29	54 ,3	+1,12
	36	−0,89	54 ,5	+0,92
	33	+2,11	54 ,5	+0,92
	36	−0,89	56	−0,58
	34 ,5	+0,61	56 ,5	−1,08
	33 ,8	+1,31	57 ,3	−1,88
	36	−0,89	56 ,5	−1,08
	34 ,6	+0,51	55 ,5	−0,08
Mittel	35 ,11		55 ,42	

Hieraus bestimmt sich der Mittelwerth von α_1 aus allen Messungen zu 34°,847, und somit ist:

$$\frac{\sigma'_3}{\sigma_1} = \text{tang } 34°,847.$$

Die gefundenen Verhältnisse beziehen sich auf verschiedene Dicken des durchstrahlten Krystalles; um eine Ver-

gleichung anstellen zu können, müssen wir sie daher vor Allem auf gleiche Dicke zurückführen. Durch den Versuch ist es bis jetzt noch nicht festgestellt, in welchem Verhältnisse das Licht beim Durchsetzen von immer gröfseren Dicken ein und desselben Mittels durch Absorption geschwächt werde. Am natürlichsten scheint es jedoch anzunehmen, dafs ein Lichtstrahl, indem er durch eine neue Schicht des Mittels von constanter Dicke geht, jedesmal einen und denselben Theil seiner Intensität einbüfse. Ist J die Intensität des auffallenden Lichtes, J' seine Intensität, nachdem es eine Schicht von der Dicke 1 durchstrahlt hat, so wird dieser Annahme zufolge seine Intensität J'', nachdem es durch die Dicke D gegangen ist, durch folgende Gleichung abgeleitet:

$$J'' = \left(\frac{J'}{J}\right)^D . J.$$

Es stimmt dieses Gesetz mit demjenigen überein, welches Cauchy für die Abnahme der Oscillations-Amplitude mit zunehmender Entfernung von der ursprünglichen Wellen-Ebene statuirt. Bezeichnet man diese Entfernung, also die durchstrahlte Dicke, mit D, so ist nach Cauchy die Amplitude dargestellt durch den Ausdruck

$$a . e^{-cD},$$

wo a die ursprüngliche Amplitude, e die Basis der natürlichen Logarithmen und c eine, von der Natur des Mittels abhängige positive Constante bedeutet. Es ist der letzteren Formel gemäfs:

$$J'' = a^2 . e^{-2cD} = (e^{-2c})^D . J.$$

Jene beiden Annahmen sind also identisch, und es wird das Verhältnifs der geschwächten Intensität zu der ursprünglichen, wie auch das Verhältnifs der geschwächten Amplitude zur ursprünglichen durch eine Potenz dargestellt, deren Dignand in einem und demselben isotropen Mittel oder für ein und dieselbe Oscillations-Richtung in einem heterotropen Mittel constant ist, und deren Exponent die durchstrahlte Dicke ist.

Für Oscillationen rothen Lichtes, die mit der ersten Mittellinie des Cordierites parallel sind, sey nun bei einer Dicke von 1mm s_1 das Verhältnifs der geschwächten Amplitude zur ursprünglichen; s_2 bedeute dasselbe für Oscillationen, die mit der zweiten Mittellinie parallel sind u. s. f. $\frac{s_2}{s_1}$ ist alsdann das, was aus dem Verhältnifs $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ bei einer Dicke von 1mm wird u. s. f. Man hat also:

$$\log\frac{s_2}{s}=\frac{\log\frac{\sigma_2}{\sigma_1}}{D_3},\quad \log\frac{s'_2}{s_3}=\frac{\log\frac{\sigma'_2}{\sigma_3}}{D_1},\quad \log\frac{s_3}{s'_1}=\frac{\log\frac{\sigma_3}{\sigma'_1}}{D_2}.$$

Diese Formeln liefern nun:

$$\frac{s_2}{s_1}=0{,}707\ldots,\quad \frac{s'_2}{s_3}=0{,}797\ldots,\quad \frac{s_3}{s'_1}=0{,}918\ldots$$

Um aus den Verhältnissen $\frac{s'_2}{s_3}$ und $\frac{s_3}{s'_1}$ angenäherte Werthe für $\frac{s_2}{s_3}$ und $\frac{s_3}{s_1}$ abzuleiten, denken wir uns eine Ellipse construirt, deren Axen s_1 und s_2 sind. Ziehen wir in dieser zwei Radien, die mit den Axen Winkel von 10° einschliefsen, so können wir ohne merklichen Fehler die Längen jener Radien als Maafs für s'_1 und s'_2 betrachten. Es ist also;

$$s'^2_1=\frac{s_1^2}{\left(\frac{s_1}{s_2}\right)^2\sin v^2+\cos v^2},\quad s'^2_2=\frac{s_2^2}{\left(\frac{s_2}{s_1}\right)^2\sin v^2+\cos v^2},$$

wenn $v=10°$.

Hieraus und aus den beobachteten Werthen von $\frac{s'_2}{s_3}$ und $\frac{s_3}{s'_1}$ ergiebt sich:

$$\frac{s_2}{s_3}=0{,}791\ldots,\quad \frac{s_3}{s_1}=0{,}905\ldots$$

Aus je zwei der Verhältnisse $\frac{s_2}{s_1}$ etc. berechnet sich das dritte, und die so berechneten Werthe müfsten mit den beobachteten zusammenfallen. Führen wir diese Rechnung aus, so finden wir:

$$\frac{s_2}{s_1} = 0{,}716\ldots,\ \frac{s_2}{s_3} = 0{,}782\ldots,\ \frac{s_3}{s_1} = 0{,}894\ldots,$$

und von diesen weichen die beobachteten ab um:

$+0{,}008,\ -0{,}009,\ -0{,}011.$

Dem so eben erwähnten Postulat und gleichzeitig den Beobachtungen genügen befriedigend die folgenden Verhältnisse:

$$\frac{s_2}{s_1} = 0{,}710\ldots,\ \frac{s_2}{s_3} = 0{,}788\ldots,\ \frac{s_3}{s_1} = 0{,}902\ldots$$

Sie lassen die Fehler:

$+0{,}003,\ -0{,}003,\ -0{,}003.$

Die Controle der drei Beobachtungen unter einander läfst uns vermuthen, dafs sich das folgende Resultat unserer Untersuchung nicht bedeutend von der Wirklichkeit entferne.

»Wird die Amplitude eines roth gefärbten Lichtbündels, dessen Oscillationen mit der ersten Mittellinie des oben erwähnten Cordierit-Krystalles parallel sind, nachdem es ein Millimeter in diesem Mittel zurückgelegt hat, durch 1000 bezeichnet, so ist die Amplitude eines eben solchen Bündels, dessen Oscillations-Richtung aber auf den optischen Axen senkrecht steht, 902, und die Amplitude eines Bündels, dessen Schwingungen parallel der zweiten Mittellinie vor sich gehen, wird durch die Zahl 710 ausgedrückt. Die Intensitäten der drei Bündel verhalten sich wie 1000:814:504.« Hiermit stimmt meine früher mitgetheilte Schätzung überein, dafs die Differenz der Intensitäten O_1 und O_3 geringer als der Unterschied zwischen O_2 und O_3 sey.

IV. *Ueber einen neuen Kreisel zur Darstellung subjectiver Complementarfarben und eine eigenthümliche Erscheinung, welche die Orangefarbe dabei zeigt; von Dr. Sinsteden.*

Eine schöne Farbenerscheinung stellt sich dar, wenn eine orangefarbene Papierscheibe, aus welcher 18 bis 20 Sectoren ausgeschnitten sind, 1 bis 2 Zoll über einer weifsen Papierscheibe in einer gewissen Geschwindigkeit rotirt: von der Reinheit und Intensität der Regenbogenfarben zeigen sich dann hochrothe und grüne radiale Streifen, welche durch einen gelblichen Uebergang zusammengränzen. Ich hatte mir nach Hrn. Prof. Dove's Angabe farbige Spiralstreifen auf weifse Papierscheiben gezeichnet, um subjective Complementarfarben darzustellen, erreichte meinen Zweck aber nur sehr unvollständig, wohl deshalb, weil recht reine und intensive Farben mir fehlten und gegen die, welche ich anwandte, das Weifs immer zu grell hervorstach. Dem zu begegnen dämpfte ich das Weifs, indem ich es durch ein Grauweifs ersetzte. Allein jetzt zeigten sich die Complementarfarben zu willig, namentlich bei der grünen Spiralfigur; das Grauweifs erschien neben dem Grün stets roth, so dafs es Niemand als ein Weifs anerkennen wollte. Diefs veranlafste mich, die farbige Scheibe von dem Weifs, worauf die Complementarfarbe erscheinen sollte, zu trennen, erstere in den Vordergrund zu stellen, das Weifs aber in den Hintergrund zu rücken und zu beschatten. Zu dem Ende schnitt ich aus einer farbigen Papierscheibe von einen Fufs Durchmesser, 20 Sectoren bis etwa auf einen Zoll vom Scheibenrande entfernt, aus und liefs sie über einer ganz weifsen Papierscheibe, etwa 2 Zoll von ihr entfernt, rotiren.

1. Wird diese Farbenscheibe, nachdem sie einige Sekunden sich schnell bewegt hat, durch einen Fingerdruck auf ihren Rand angehalten, so dafs sie sich nur noch ganz

langsam herumdreht oder auch still steht, so erscheint die unter ihr liegende weifse Scheibe, welche man durch die ausgeschnittenen Sectoren ganz übersieht, in der lebhaftesten Complementarfarbe, die an Tiefe des Farbentons noch mehr zunimmt, wenn das Rotiren und Anhalten der Scheibe sich wiederholt; die Farbe der sectorweise ausgeschnittenen Scheibe und die subjective Complementarfarbe der unter ihr liegenden weifsen Scheibe heben sich gegenseitig immer mehr durch den Contrast. Auf diese Weise erscheinen die subjectiven Complementarfarben so lebhaft, dafs ich Niemand gefunden habe, dessen Auge schwer empfänglich dafür gewesen wäre. Dieselben stellen sich nicht als eine flüchtige Erscheinung dar, sondern dauern lange fort, so dafs man sie genau und anhaltend betrachten kann, selbst während der Apparat beinahe ganz in Ruhe ist. Je nachdem man sich dem Apparate gegenüber stellt, erscheint die Complementarfarbe gleichmäfsig oder in Schattirungen; stellt man sich so, dafs man hell erleuchtete und zugleich beschattete Theile der weifsen Scheibe sieht, so erscheinen erstere in einer helleren, letzter in einer dunkleren Schattirung der Complementarfarbe. Die gewöhnlichsten farbigen Papiere sind zu dem Versuch tauglich.

2. Es lassen sich mit diesem Apparat auch Mischfarben, aus objectiven und subjectiven Farben bestehend, darstellen. Beklebt man zum Beispiel eine grüne sectorweise ausgeschnittene Farbenscheibe auf ihrer untern Seite mit blauem Papier, wodurch sich die untere weifse Scheibe durch den Widerschein blau gefärbt zeigt, so vermischt sich beim Rotiren und Wiederanhalten dieser Scheibe das complementare Roth, welches die grüne Scheibe hervorruft, mit dem blauen Widerschein auf der weifsen Scheibe und man sieht diese jetzt *violet* gefärbt.

3. Wenn die orange Scheibe sehr schnell rotirt, so sieht man sie in ihrer wirklichen Farbe und durch die Ausschnitte zeigt sich die untenliegende weifse Scheibe ebenfalls gröfstentheils weifs, nur wo sie beschattet ist, zeigt sie einen matten orangefarbenen Schimmer; erst wenn

die Scheibe angehalten wird, tritt die Complementarfarbe auf der untern Scheibe als ein sehr intensives Blau hervor. Die Eingangs erwähnte Farbenerscheinung dieser Scheibe tritt dagegen bei einer mittleren Geschwindigkeit der Rotation ein, die langsamer ist als die, wo die farbige Scheibe ihre unveränderte wirkliche Farbe zeigt, aber schneller als die, wo die Complementarfarbe sich vollständig deutlich darstellt.

Man bemerkt jetzt zunächst, dafs die radialen Ränder der Ausschnitte ihre scharfe Begränzung verlieren, sie erscheinen verwischt, die farbigen Sectoren werden schmaler und vervielfältigt und nun stellt sich dem Auge gewissermafsen ein Farben - Wahlverwandtschaftsprocefs dar: Das Orange scheint sich in seine Bestandtheile Roth und Gelb zu zersetzen; das Roth zieht sich auf die vorangehenden Ränder der Ausschnitte hin und stellt sich in einem schmalen Streifen rein ausgeschieden dar; das Gelb dagegen bleibt auf den nachfolgenden Rändern der Sectoren zurück, verbindet sich aber sogleich mit dem subjectiven complementaren Blau der unterliegenden weifsen Scheibe und stellt so die grüne Farbe dar, so dafs das Gelb für sich nur dann und wann wie zufällig zum Vorschein kommt und das complementare Blau, für sich auch nur zuweilen in den breiteren Theilen der Ausschnitte sichtbar wird.

Goethe hat im didaktischen Theil zur Farbenlehre V, 58 von der Orangefarbe eine ähnliche Beobachtung angemerkt: »Nimmt man ein sehr lebhaft orange gefärbtes Stückchen Papier vor die weifse Fläche, so wird man, wenn man es scharf ansieht, das auf der übrigen Fläche geforderte Blau schwerlich gewahr werden. Nimmt man aber das orange Papier weg, und erscheint an dessen Platz das blaue Scheinbild: so wird sich in dem Augenblick, *da dieses völlig wirksam ist,* die übrige Fläche, wie in einer Art Wetterleuchten, mit einem *röthlich gelben Schein* überziehen, — —«. Hier ist, wie Goethe es auch verstanden wissen will, »der röthlich gelbe Schein« eine secundäre subjective Complementarfarbe, nämlich des subjecti-

ven complementaren Blau, welches von dem orange Papier hervorgerufen worden war. Diese Erklärung würde aber ganz und gar nicht auf unsere hier besprochene Erscheinung passen, denn diese stellt sich dar, bevor noch das complementare Blau auf der weifsen Scheibe sich gezeigt hat, weshalb es seinerseits unmöglich wieder eine Complementarfarbe hervorrufen kann. Wenn man die sectorweise ausgeschnittene orangefarbene Scheibe gleich von Anfang an in die richtige Rotationsgeschwindigkeit setzt, so zeigt sich sogleich das leuchtende Roth und Grün, so wie der gelbliche Schein, bevor die unten liegende weifse Scheibe auch nur eine Spur von Blau gezeigt hatte. Statt der weifsen Scheibe eine dunkle untergelegt, zeigt sich die besprochene Erscheinung nicht; sie wird um so schöner, je blendenderes Weifs die untere Scheibe bietet, und je heller der Apparat von diffusem Tageslicht erleuchtet ist. Directer Sonnenschein ist hinderlich, Lampen- und Kerzenlicht rufen die Erscheinung nur schwach hervor. — Was die Erklärung der hier in Rede stehenden hübschen Farbenerscheinung betrifft, so scheint sie theilweise bedingt zu werden, durch die Irradiation der bewegten farbigen und weifsen Netzhautbilder, deren Zerstreuungsränder auf der Retina sehr breit seyn werden, weil die Pupille erweitert ist, indem das Auge keinen festen Punkt fixirt, sondern vielmehr ins Unbestimmte auf die ganze rotirende Scheibe sieht; die Zerstreuungsränder der dicht nebeneinder liegenden weifsen und farbigen Sectorbilder werden daher gröfstentheils auf einander zu liegen kommen und sich decken; nur der schmale mittlere Theil der Sectorbilder wird unverdeckt bleiben und mit seiner ungeschwächten Farbenintensität auf die Netzhaut einwirken.

Vermöge der *Dauer* der Netzhauteindrücke wird es nun auch geschehen müssen, dafs das Bild eines vorrückenden Orange-Sectors die Stelle der Retina trifft, wo der Eindruck eines eben fortgegangenen intensiv gefärbten orange Sectorkerns noch fortdauert; bei langsamerer Rotation der Scheibe wird nur der vorangehende Rand des Orange-

Sec-

Sectors diese Retinastelle noch erreichen, und da dieser orange Rand durch den Zerstreuungsrand des nachbarlichen Weifs geschwächt ist, so wird seine Farbe zwar erhöht erscheinen, aber doch weniger, als wenn bei schnellerer Rotation das ungeschwächte intensiv gefärbte Bild der Mittellinie eines Orange-Sectors diese Stelle der Retina trifft, welche den Eindruck des ungeschwächten Orange noch fortbewahrt: durch diesen doppelten intensiven Farbeneindruck, den noch fortdauernden und den neu hinzugekommenen nämlich, an einer und derselben Stelle der Retina, wird dieser schmale Streifen des Orange-Sectors hochgefärbt erscheinen müssen, gerade so, wie ein farbiger Streifen durch ein gleichfarbiges Glas mit erhöhter Farbenintensität gesehen wird.

Hierdurch erklärt sich denn, dafs die Sectorränder verwischt und unbestimmt begränzt gesehen werden, — dafs bei langsamern Drehen der Scheibe die vorangehenden Ränder der Farbensectoren intensiver gefärbt erscheinen, — dafs bei schnellerem Drehen die Farbensectoren höchst intensiv gefärbt, verschmälert, nahe aneinander gerückt und deshalb der Zahl nach vervielfältigt gesehen werden.

Ein auffallender Umstand ist es hierbei aber, dafs die Orangesectoren, wenn sie den angegebenen, durch die Dauer der Netzhauteindrücke bewirkten, verdoppelten Farbeneindruck auf die Retina machen, nicht *hochorange* — sondern, wie es wirklich der Fall ist, im reinsten *Roth* gesehen werden. Diese *rosenrothe Farbe* bringt die orange Scheibe auch noch auf eine andere Weise hervor.

4. Wenn man nämlich etwa einen Zoll über der weifsen Scheibe des Apparats eine grüne sectorweise ausgeschnittene Scheibe legt, und über dieser dann die ausgeschnittene orange Scheibe *rasch* rotiren läfst, so erscheint die weifse Scheibe, so weit man sie durch die ausgeschnittenen Sectoren der darüberliegenden grünen Scheibe sehen kann, *schön rosenroth gefärbt* und die grüne Scheibe hat ihre Farbe verloren oder zeigt sich vielmehr schmutzig gelblich oder grüngelblich gefärbt, je nachdem man ein

mehr oder weniger lebhaftes Grün zu der Mittelscheibe gewählt hatte.

Läfst man an Stelle der orangen Scheibe eine *rothe* rotiren, so zeigt die weifse Scheibe ganz dieselbe rothe Farbe, wie die orange Scheibe sie hervorgerufen hatte. Dieser Versuch zeigt einmal, dafs die Netzhautstellen, auf welchen der Farbeneindruck der rotirenden Scheibe noch andauert, während sie das weifse Sectorbild der untenliegenden weifsen Scheibe empfangen, so wirken, wie ein farbiges Glas, durch welches ein weifser Gegenstand gefärbt, ein gleichgefärbter in erhöhter Intensität der Farbe, und jeder anders gefärbte farblos erscheint. Blickt man wirklich durch eine rothe Glasscheibe auf den Apparat, der dabei auch stille stehen kann, so erscheinen die rothen Sectoren *hoch*roth, die weifsen Sectoren der untern Scheibe lichtroth und die grünen Sectoren der Mittelscheibe ganz farblos, schwarz. In diesem Grade wirkt nun allerdings der dauernde Eindruck des von der Orangescheibe reflectirten rothen Lichtes nicht, namentlich erscheint das Grün der mittlern Scheibe nicht schwarz, sondern vielmehr gelblich grau oder schmutzig gelbgrün; wohl daher, weil das matte Gelb, welches die Orange-Sectoren träge nachsenden, sich diesem Grün zumischt. Aber auch hier gilt das: *est modus in rebus*. —

Der Versuch 4. beweist aber auch in der That, dafs die orange Scheibe, welche in der Ruhe orangefarbiges Licht reflectirt, bei der Rotation über einer weifsen Scheibe, *nicht orangefarbenes*, sondern *rothes Licht* reflectirt, dafs das Pigment der Scheibe, welches ja kein genuines prismatisches Orange ist, sondern ein aus Roth und Gelb zusammengesetztes, bei der *Bewegung* nicht innig gemischt bleibt, sondern, dafs das Roth desselben vorherrschend, vorauf, mit gröfserer Energie in das Auge dringt, das Gelb aber nur schwach, vom Roth übertönt reflectirt und empfunden wird.

So fände sich denn alles Erforderliche zusammen, um die Eingangs erwähnte hübsche Farbenerscheinung, welche

die orange Scheibe zeigt, zu erklären: die rotirende orange Scheibe reflectirt, wie der Versuch gezeigt hat, *vorherrschend* *rothes* Licht, die betreffenden Retinastellen behalten diesen energischen Eindruck längere Zeit, so dafs die rothen Licht-Impulse *mehrer* aufeinanderfolgenden Sectoren gleichzeitig auf dieselbe einwirken und die Empfindung des Rothen eine höchst lebhafte wird, — und dieses lebhafte Roth ruft jetzt auf dem Weifs der unteren Scheibe das subjective complementare Grün hervor. Dieses Grün mag auch noch unterstützt und gekräftigt werden, durch die mattern Farben-Eindrücke, die, wenn auch nur schwach, dennoch aber sichtlich vorhanden sind, und mithin auch einige Wirkung äufsern müssen. Die orange Scheibe sendet durch ihren mittleren Theil und ihren Rand, die beide nicht ausgeschnitten sind, unzersetztes Orange ins Auge und ihre orange Sectoren reflectiren aufser dem vorherrschenden Roth, auch ein schwächeres Gelb, welches man bei langsamern Rotiren der Scheibe deutlich und für sich abgesondert zu sehen bekommen kann; wenn nun das Orange auf der weifsen Scheibe das subjective complementare Blau, auch nur schwach, hervorruft und das schwache Gelb, welches hinter den roth gesehenen Sectoren nachschimmert, mit diesem Blau zugleich ins Auge dringt, so mag diese so sich erzeugende grüne Mischfarbe das complementare Grün, welches die in leuchtendem Roth gesehenen Sectoren hervorrufen, noch unterstützen und kräftigen.

V. *Ueber den Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von Heinrich Rose.*

(Fortsetzung.)

---

2. Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Manganoxydul

Das Wasser kann aus dem kohlensauren Manganoxydul weit weniger Kohlensäure austreiben, als aus vielen andern kohlensauren Oxyden, denen wir gleiche basische Eigenschaften zuschreiben. Die Verbindungen, welche durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul vermittelst kohlensauren Alkalis erzeugt werden, enthalten so viel Kohlensäure, daſs nach den bisherigen Analysen das Manganoxydul in denselben als mit Kohlensäure zu einem neutralen aber wasserhaltigen Salze gesättigt angesehen wurde. Dieſs ist indessen nicht der Fall; sie bestehen aus neutralem kohlensaurem Manganoxydul mit Manganoxydulhydrat, aber sie enthalten von letzterem auffallend weniger als die analogen Verbindungen der Magnesia, und nähern sich in der Zusammensetzung denen des Bleioxyds und des Cadmiumoxyds. Wenn man die mehr oder minder stark basischen Eigenschaften eines Oxyds danach beurtheilt, ob es aus der Auflösung seiner auflöslichen Salze durch ein kohlensaures Alkali als neutrale oder als eine Verbindung von Carbonat mit mehr oder weniger Hydrat niedergeschlagen wird, so wird man danach dem Manganoxydul stärker basische Eigenschaften zuschreiben, als selbst der Magnesia. Es ist indessen schon oben angeführt worden, daſs jene Eigenschaft wohl sehr häufig aber nicht immer maaſsgebend dafür seyn kann.

In allen Versuchen wurde das krystallisirte schwefelsaure Manganoxydul mit 5 Atomen Wasser und kohlensaures Natron angewandt. Die Untersuchung der Verbindungen, durch Hrn. Weber ausgeführt, geschah beinahe wie die der Magnesia. Die gemeinschaftliche Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers wurde durchs Glühen

bewirkt, das so lange fortgesetzt wurde, bis keine Gewichtsveränderung mehr erfolgte. Aus dem erhaltenen Manganoxyd-Oxydul wurde die Menge des Oxyduls berechnet.

I. Gleiche Atomgewichte beider Salze wurden in der zehnfachen Menge Wassers vom Gewichte des Manganoxydulsalzes kalt mit einander vermischt, und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigte.

Die Verbindung zeigte folgende Zusammensetzung:

Bei 70° C. getrocknet.

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	59,14	13,30	9	59,17
Kohlensäure	32,76	23,82	8	32,52
Wasser	8,10	7,12	5	8,31
	100,00.			100,00.

Bei 100° C. getrocknet.

Manganoxydul	59,96	13,48	11	59,62
Kohlensäure	33,97	24,70	10	33,52
Wasser	6,07	5,40	5	6,86
	100,00.			100,00.

Durch das Trocknen bei 100° C. hat die Verbindung Wasser verloren, aber in der That eine geringe Menge von Kohlensäure aus der Luft aufgenommen.

II. Zur Auflösung der Salze wurde zehnmal mehr kaltes Wasser als beim Versuch I. angewandt; der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung war folgende:

Bei 70° getrocknet.

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	59,21	13,32	9	59,17
Kohlensäure	32,77	23,83	8	32,52
Wasser	8,02	7,13	5	8,31
	100,00.			100,00.

Bei 100° C. getrocknet.

		Sauerstoff	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	60,61	13,63	12	61,70
Kohlensäure	32,98	22,98	10	31,80
Wasser	6,41	5,69	5	6,50
	100,00.			100,00.

Was den bei 100° getrockneten Niederschlag betrifft, so stimmt er vielleicht besser noch mit folgender berechneten Zusammensetzung:

		Atome.
Manganoxydul	60,90	6
Kohlensäure	31,39	5
Wasser	7,71	3
	100,00.	

Die Niederschläge des kohlensauren Manganoxyduls, welche in der Kälte aus concentrirteren oder verdünnten Auflösungen gefällt worden sind, sind also vollkommen gleich zusammengesetzt, wenn sie bei 70° getrocknet worden sind. Bei 100° C. getrocknet sind sie in etwas hinsichtlich der Zusammensetzung verschieden, wohl aber nur, weil die eine vielleicht längere Zeit als die andere der erhöhten Temperatur ausgesetzt worden war.

III. Die Salze wurden in derselben Menge Wassers, wie in dem Versuch I. aufgelöst, aber kochend gefällt. Beim Kochen konnte nur eine schwache Kohlensäure-Entwicklung bemerkt werden. Die Fällung wurde so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr zu entdecken war, und dasselbe nach dem Abdampfen keinen Rückstand mehr zeigte. Das Salz enthielt Spuren von Schwefelsäure.

Die Zusammensetzung der Fällung war folgende:

Bei 70° C. getrocknet.

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	60,29	13,56	11	60,45
Kohlensäure	34,04	24,76	10	33,98
Wasser	5,67	5,04	4	5,57
	100,00.			100,00.

Bei 100° C. getrocknet.

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	61,14	13,75	8	61,12
Kohlensäure	33,63	24,46	7	33,08
Wasser	5,23	4,65	3	5,80
	100,00.			100,00.

Der bei 70° getrocknete Niederschlag kommt in der Zusammensetzung sehr nahe mit dem überein, der aus kalten concentrirten Auflösungen erhalten, aber bei 100° C. getrocknet worden ist, nur enthält er etwas weniger Wasser. Die bei 100° C. getrocknete Fällung enthält weniger Kohlensäure.

IV. Es wurden die Salze in demselben Verhältnisse wie beim Versuche II. in Wasser aufgelöst, aber die Auflösungen kochend gefällt. Die Fällung, welche Spuren von Schwefelsäure enthielt, hatte folgende Zusammensetzung:

Bei 70° C. getrocknet.

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	61,65	13,86	6	62,51
Kohlensäure	33,26	24,19	5	32,21
Wasser	5,09	4,52	2	5,28
	100,00.			100,00.

oder

	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	14	61,71
Kohlensäure	12	32,61
Wasser	5	5,68
		100,00.

Bei 100° C. getrocknet.

		Sauerstoff.	Atome.
Manganoxydul	61,18	13,76	28
Kohlensäure	33,33	24,40	25
Wasser	5,49	4,88	10
	100,00.		

Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag hat etwas Kohlensäure angezogen.

Die letzten Versuche wurden noch einmal wiederholt, besonders in der Absicht, und um zu sehen, ob beim Trocknen bei 100° C. wiederum eine Absorption von Kohlensäure stattfinden würde. Die Zusammensetzung der Verbindung war diefsmal, bei 70° C. getrocknet, folgende:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	61,71	13,87	5	62,66
Kohlensäure	30,95	22,51	4	31,00
Wasser	7,34	6,52	2	6,34
	100,00.			100,00.

Bei 100° C. getrocknet.

Manganoxydul	61,94	13,93	6	62,51
Kohlensäure	32,67	23,76	5	32,21
Wasser	5,39	4,79	2	5,23
	100,00.			100,00.

Vielleicht stimmt letztere Zusammensetzung besser noch mit folgender berechneten

		Atome.
Manganoxydul	61,71	14
Kohlensäure	32,61	12
Wasser	5,68	5
	100,00.	

Aber auch hier finden wir, dafs die bei 100° getrocknete Verbindung mehr Kohlensäure gegen das Manganoxydul enthält, als die bei 70° C. behandelte. Wir sehen indessen auch zu gleicher Zeit, dafs die zu verschiedenen Zeiten enthaltenen Verbindungen nicht immer vollkommen dieselbe Zusammensetzung haben, was unstreitig wohl daher rührt, dafs bei der Bereitung das Kochen in einem Falle wohl länger gedauert haben kann als im andern.

Wurde bei der Darstellung der Verbindung eine geringere Menge von kohlensaurem Natron angewandt, als ein Atomgewicht gegen eins des Manganoxydulsalzes, so wurde ein Niederschlag erhalten, der bei 100° C. getrocknet folgende Zusammensetzung zeigte.

				Berechnete Zusammensetzung.
Manganoxydul	61,41	13,81	12	61.70
Kohlensäure	31,93	23,22	10	31,80
Wasser	6,66	5,92	5	6,50
	100,00.			100,00.

Er war also von ganz gleicher Zusammensetzung, wie der, welcher aus verdünnten kalten Auflösungen erhalten worden war.

Wenn wir auch nun bei den Fällungen des kohlensauren Manganoxyduls es im Allgemeinen bestätigt finden, dafs aus verdünnten und heifsen Auflösungen ein Niederschlag erzeugt wird, der weniger Kohlensäure gegen die Base enthält, als der, welcher aus concentrirten und kalten Salzauflösungen gefällt wird, so ist in allen Fällen die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure nur sehr gering. Das neutrale kohlensaure Manganoxydul widersteht daher mehr der Einwirkung des Wassers als die kohlensaure Magnesia. — Die Verbindung von 5 Atomen kohlensauren Manganoxyduls mit einem Atom Manganoxydulhydrat scheint am häufigsten sich zu bilden, denn unter elf untersuchten Fällungen enthielten vier ein Verhältnifs zwischen Kohlensäure und Manganoxydul, das einer solchen Verbindung entspricht.

Wie bei einigen Verbindungen der kohlensauren Magnesia mit dem Magnesiahydrat wird auch bei einigen des kohlensauren Manganoxyduls mit dem Manganoxydulhydrat bei einer Temperatur von 100° C. eine sehr geringe Menge von Kohlensäure aus der Luft aufgenommen.

Bei der Temperatur von 100° C. oxydirt sich das in den Verbindungen enthaltene Manganoxydul noch nicht höher oder wenigstens nur äufserst unbedeutend. Erhöht man indessen die Temperatur, so fängt eine höhere Oxydation des Oxyduls an.

Wurde die bei den Versuchen I. angewandte Verbindung bis zu 150° C. erhitzt, so wurde sie nach und nach dunkelbraun, und nahm dabei an Gewicht ab. 0,914 Grm.

bei 100° C. getrocknet wogen nach einer Erhitzung von 150° C. nur 0,893 Grm., sie hatten also 2,30 Proc. an Gewicht verloren. Die Verbindung enthielt noch viel Kohlensäure. Vermittelst concentrirter Schwefelsäure wurden in der Kälte daraus 0,293 Grm. oder 32,81 Proc. Kohlensäure entwickelt. Es ist nicht wahrscheinlich, dafs neben der Kohlensäure sich zugleich etwas Sauerstoffgas sollte entbunden haben, denn es wurde bei der Auflösung eine äufsere Erhitzung vermieden, und nur durch die Auflösung selbst entstand eine geringe Temperatur-Erhöhung. Die Lösung hatte eine tief dunkelrothe Farbe; beim gänzlichen Erkalten hatte sich ein dicker dunkelbrauner Absatz gebildet, und nach der Verdünnung mit Wasser schied sich eine grofse Menge braunes Manganoxydhydrat ab. Die Menge des Manganoxyds wurde nicht bestimmt; aber das Ganze mit kohlensaurem Natron kochend behandelt, und aus dem Niederschlag durchs Glühen 0,598 Grm. Manganoxydoxydul erhalten, die 62,26 Proc. Manganoxydul entsprechen. Man kann nicht, wenn man zu dem Gehalte des Oxyduls den der Kohlensäure hinzufügt, durch den Verlust die Menge des Sauerstoffs und dadurch den des Manganoxyds finden, welche in der erhitzten Verbindung enthalten war, da dieselbe noch Wasser enthielt, das selbst, wie weiter unten wird gezeigt werden, bei einer noch höheren Temperatur nicht verflüchtigt werden kann.

Es geht aber aus diesen Versuchen hervor, dafs in der bei 150° C. erhitzten Verbindung das kohlensaure Manganoxydul sich unverändert erhalten, und nur das Manganoxydulhydrat sich höher oxydirt oder vielmehr in Manganoxydhydrat verwandelt hat.

Steigert man die Temperatur noch höher, und erhöht sie bis zu 200° C., so zeigen sich andere Erscheinungen. Es wurde zu dem Versuche die bei 100° C. getrocknete Verbindung aus dem Versuche I. angewandt. 1,710 Grm. dieser Verbindung gaben nach ungefähr 24stündiger Erhitzung bei 200° C. ein dunkelschwarzes Pulver, dessen Gewicht bei fernerem Erhitzen constant blieb und 1,432 Grm.

betrug. In einem Reagenzglase stark erhitzt, gab es einen Anflug von Wasser. Mit Wasser übergossen, und dann mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte behandelt, zeigte sich eine sehr geringe Gasentwicklung. Das Gas war wohl noch etwas Kohlensäuregas, da bei der Verdünnung der Säure in der Kälte wohl nicht füglich Sauerstoffgas entbunden werden konnte.

0,736 Grm. des schwarzen Pulvers gaben stark geglüht 0,569 Grm. Manganoxydoxydul, die 0,648 Grm. Mangansuperoxyd entsprechen. Bekanntlich ist es aber schwer, durch Erhitzung über der Spirituslampe, Mangansuperoxyd in Oxydoxydul vollständig zu verwandeln. Wurde daher das erhaltene Oxydoxydul mit Wasserstoffgas behandelt, so wurden 0,516 Grm. Oxydul erhalten, die 0,632 Grm. Superoxyd entsprechen. Das Oxydul wiederum beim Zutritt der Luft geglüht, oxydirte sich zu 0,554 Grm. Oxydoxydul, die ebenfalls 0,632 Grm. Superoxyd entsprechen.

Die Verbindung von kohlensaurem Manganoxydul mit Manganoxydulhydrat hatte sich durch Erhitzen bei einer Temperatur von 200° C. in Mangansuperoxydhydrat verwandelt, das noch geringe Mengen von noch nicht verändertem kohlensauren Manganoxydul enthielt. Wegen dieser geringen Menge von kohlensaurem Manganoxydul ergiebt sich aber aus den angegebenen Versuchen nicht, welches Hydrat von Mangansuperoxyd in der untersuchten Verbindung enthalten war. Am wahrscheinlichsten ist das gebildete Hydrat $2\ddot{M}n + \dot{H}$.

3. Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Bleioxyd.

Man hat früher den Niederschlag, welchen man aus Auflösungen löslicher Bleioxydsalze vermittelst einfach kohlensaurer Alkalien erhält, für neutrales kohlensaures Bleioxyd gehalten. Er enthält indessen Wasser, wenn auch nur in geringer Menge, und weniger Kohlensäure als zur vollkommnen Sättigung des Bleioxyds zu einer neutralen Verbindung nothwendig ist. Man muſs ihn daher als aus neutralem

kohlensaurem Bleioxyd, verbunden mit Bleioxydhydrat bestehend, betrachten.

Da das Bleioxyd zu den stark basischen Oxyden gehört, so wird aus dessen Verbindung mit Kohlensäure nur wenig von derselben ausgeschieden und durch Wasser ersetzt. Wenn andrerseits die Verbindung der Luft, besonders bei einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, so wird aus derselben nach und nach Kohlensäure angezogen und Wasser ausgeschieden.

Berzelius hat bei seinen Versuchen, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind, zu zwei verschiedenen Malen die Kohlensäure im kohlensauren Bleioxyd bestimmt. Das erste Mal [1]) glühte er kohlensaures Bleioxyd, dessen Bereitungsart er nicht angegeben hatte; den Glühverlust nahm er für Kohlensäure. Er erhielt auf diese Weise 83,5 Proc. Bleioxyd und 16,5 Proc. Kohlensäure.

Das zweite Mal [2]) wandte er zur Untersuchung kohlensaures Bleioxyd an, das er aus einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd sowohl durch kohlensaures Natron, als auch durch kohlensaures Ammoniak gefällt hatte. Das Salz wurde in einer Retorte geglüht, und das weggehende Gas, das immer einen empyreumatischen Geruch besafs, durch eine gewogene Röhre mit Chlorcalcium geleitet. Er erhielt folgende Resultate:

	durch kohlens. Natron gefällt.	durch kohlens. Ammoniak gefällt.
Bleioxyd	83,333	83,333
Kohlensäure	16,442	16,447
Wasser	0,225	0,220
	000,00	100,00

Später [3]) theilte Berzelius die Bemerkung mit, dafs die durch kohlensaures Natron gefällte Verbindung etwas

1) Gilberts' Annalen Bd. 38, S. 197.
2) Afhandlingar Th. 5, S. 392.
Lehrbuch 5. Aufl. Bd. 3, S. 733.

kohlensaures Alkali enthalte, das sich nicht völlig auswaschen läfst, Diefs ist in der That der Fall, aber nur, wenn das kohlensaure Natron in einem Ueberschufs angewandt wird. Die folgenden Versuche wurden mit einem durch kohlensaures Natron erzeugten Salze angestellt, bei dessen Darstellung ein Ueberschufs von kohlensaurem Natron vermieden wurde, und in welchem daher nach gutem Auswaschen kein Natron gefunden werden konnte.

Zu den folgenden Untersuchungen wurde salpetersaures Bleioxyd angewandt.

I. Gleiche Atomgewichte des Bleioxydsalzes und des kohlensauren Natrons, ersteres in zehn Theilen kalten Wassers gelöst, wurden zersetzt. Weder die filtrirte Flüssigkeit, noch das Waschwasser enthielten Bleioxyd aufgelöst.

Der Niederschlag bei 100° C. getrocknet zeigte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Bleioxyd	83,71	6,00	7	83,88
Kohlensäure	14,27	10,32	6	14,18
Wasser	2,02	1,78	2	1,94
	100,00.			100,00.

Wurde diese Verbindung einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt, so hatte sie folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Bleioxyd	84,07.	6,03
Kohlensäure	15,48.	11,20
Wasser (als Verlust)	0,45.	0,40
	100,00.	

Beim Trocknen zwischen 100 bis 150° C. hatte das Gewicht der Verbindung nur um 0,08 Proc. abgenommen. Aus der Zusammensetzung geht hervor, dafs beim Erhitzen über 100° C. Wasser entwichen, hingegen Kohlensäure aufgenommen worden ist, und dafs dieselbe sich der einer neutralen Verbindung nähert. Denn es sind in derselben 15 Atome Bleioxyd mit 14 Atomen Kohlensäure verbunden,

Wurde die Verbindung nun ferner bis zu 200° C. erhitzt, so erlitt sie keine wesentliche Veränderung; sie schien sogar bei dieser Temperatur schon etwas Kohlensäure zu verlieren. Durch die Erhitzung von 150° bis zu 200° C. verlor sie 0,17 Proc. und zeigte dann folgende Zusammensetzung:

Bleioxyd	84,04
Kohlensäure	15,30
Wasser (als Verlust)	0,66
	100,00.

Da Berzelius angiebt, dafs er das von ihm untersuchte kohlensaure Bleioxyd längere Zeit bei mehr als 100° C. getrocknet hatte, so hatte es sich wohl dadurch in das neutrale Salz verwandelt.

II. Das Bleioxydsalz wurde in 60 Theilen kalten Wassers gelöst, und durch die Auflösung eines gleichen Atomgewichts von kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag bei 100° C. getrocknet, hatte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Bleioxyd	84,64	6,07	6	84,90
Kohlensäure	14,20	10,27	5	13,95
Wasser	1,16	1,03	1	1,15
	100,00.			100,00.

Das kohlensaure Bleioxyd, aus verdünnten Auflösungen gefällt, enthält also gegen das Bleioxyd weniger Kohlensäure, als wenn es aus concentrirten Auflösungen niedergeschlagen worden ist.

Die bei 100° C. getrocknete Verbindung bis zu 200° C. erhitzt, verlor 0,88 Proc., und als die Temperatur, aber nur auf wenige Augenblicke bis auf 300° C. erhöht worden war, so verminderte sich das Gewicht noch um 0,67 Proc. Die Verbindung hatte dann folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Bleioxyd	86,05	6,17
Kohlensäure	13,33	10,64
Wasser	0,62	
	100,00.	

Bei der zu hohen Temperatur war unstreitig ein wenig Kohlensäure verjagt worden.

III. Es wurden die Auflösungen von der Concentration wie im Versuch I. angewandt, aber gleiche Atomgewichte beider Salze kochend gefällt. Es war hierbei eine schwache aber deutliche Kohlensäureentwickelung zu bemerken. Der Niederschlag wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen. Er hatte bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Bleioxyd	84,33	6,05	6	84,90
Kohlensäure	14,19	10,27	5	13,95
Wasser	1,48	1,31	1	1,15
	100,00.			100,00.

Es ist diefs aber fast ganz dieselbe Zusammensetzung, wie die des bei 100° C. getrockneten Niederschlags aus verdünnten kalten Auflösungen der Salze.

Die Verbindung bis zu 150° erhitzt, verlor 0,166 Proc. am Gewicht, bis zu 180° C. 0,055 Proc. und bis zu 200° C. (wobei die Temperatur zuweilen bis zu 220° C. stieg) noch 0,22 Proc. an Gewicht, also im Ganzen 0,44 Proc. Sie hatte dann folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff	Atome.
Bleioxyd	84,87	6,10	6
Kohlensäure	14,07	10,18	5
Wasser	1,06	0,94	1
	100,00.		

Sie hatte sich also durch das Trocknen bei hoher Temperatur nicht wesentlich verändert. Es war dadurch nur etwas Kohlensäure und besonders etwas Wasser ausgetrieben worden, aber dadurch die Zusammensetzung der nach

der Formel $5\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$ berechneten, noch ähnlicher geworden.

IV. Wie beim Versuch II. wurden verdünnte Auflösungen von gleichen Atomgewichten beider Salze, aber kochend zur Zersetzung angewandt. Die bei 100° C. getrocknete Verbindung hatte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Bleioxyd	85,84	6,16	4	85,61
Kohlensäure	12,36	8,94	3	12,66
Wasser	1,80	1,60	1	1,73
	100,00.			100,00.

Von allen Fällungen, von welchen bisher gehandelt worden, hat diese die geringste Menge von Kohlensäure. So bewährt sich also auch bei den Niederschlägen, welche in Bleioxydauflösungen durch kohlensaures Alkali hervorgebracht werden, das allgemeine Gesetz, dafs in den unlöslichen kohlensauren Oxyden durch Wasser um so mehr Kohlensäure ausgetrieben wird, je verdünnter die Auflösungen sind, und je höher die Temperatur bei der Fällung ist,

Die bei 100° C. getrocknete Verbindung, einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt, zeigte eine etwas andere und zwar folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Bleioxyd	85,28	6,11	5	85,19
Kohlensäure	13,50	9,82	4	13,44
Wasser	1,22	1,08	1	1,37
	100,00.			100,00.

Sie hatte also bei der Temperatur von 150° C. Kohlensäure aus der Luft absorbirt, welche sie aber verliert, wenn sie einer etwas höheren Temperatur, einer Hitze von 200° C. ausgesetzt wird. Bei dieser Temperatur verliert das bei 100° C. getrocknete Salz 0,78 Proc. an Gewicht, und zeigt dann folgende Zusammensetzung:

Blei-

Bleioxyd	86,39
Kohlensäure	12,10
Wasser	1,51
	100,00.

Diefs ist aber fast dieselbe Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Verbindung. Die bei 150° C. absorbirte Kohlensäure entweicht wieder bei der Temperatur von 200° C.

V. Salpetersaures Bleioxyd, in 30 Th. kalten Wassers aufgelöst, wurde durch ein Uebermaafs von kohlensaurem Natron gefällt. Der mit kaltem Wasser ausgesüfste Niederschlag liefs sich sehr schwer und langsam auswaschen.

Bei 100° C. zeigte er folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Bleioxyd	86,39	6,19	3	86,34
Kohlensäure	10,95	7,96	2	11,34
Wasser	2,66	2,36	1	2,32
	100,00.			100,00.

Die Verbindung enthielt aber nach dem vollständigen Auswaschen etwas Natron, dessen Menge gefunden wurde, nachdem die Fällung in Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei abgeschieden worden war. Es wurde als schwefelsaures Natron bestimmt. Die Menge des Natrons in der Verbindung betrug nur 0,42 Proc.; der geringe Natrongehalt ist auf die atomistische Zusammensetzung von keinem Einflufs.

Dieser Niederschlag enthält also noch mehr Bleioxydhydrat, als selbst der aus verdünnten kochenden Auflösungen gefällte, bei dem aber kein Ueberschufs von kohlensaurem Alkali angewandt worden war.

Aus den Versuchen von Mulder und Hochstetter[1]) geht hervor, dafs sich die Verbindung $2\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$ vorzugsweise bei der Bereitung des Bleiweifs bildet. Sie ent-

1) Journ. für prakt. Chemie Bd. 26, S. 351.

steht namentlich, wenn Kohlensäuregas durch eine Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd nur so lange geleitet wird, dafs noch kein neutrales essigsaures Salz entstanden und Lackmuspapier noch durch die Lösung gebläut wird. Die Zusammensetzung eines solchen Niederschlags bei 80° C. getrocknet, war folgende:

		Sauerstoff.	Atome.
Bleioxyd	86,32	6,19	3
Kohlensäure	11,06	8,04	2
Wasser	2,62	2,48	1
	100,00.		

Hochstetter fand, dafs alle Fällungen durch Kohlensäuregas aus Auflösungen von basisch essigsaurem Bleioxyd, bei verschiedenem Gehalte der Auflösungen an Bleioxyd immer diese Zusammensetzung hatten.

Wird dagegen Kohlensäuregas in eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd geleitet, so wird bekanntlich, besonders wenn sie etwas verdünnt angewandt wird, eine sehr grofse Menge des Bleioxyds als kohlensaures Bleioxyd gefällt, welches neben der entstandenen freien Essigsäure bestehen kann. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag ist aber neutrales kohlensaures Bleioxyd. Unter dem Mikroskope zeigte es sich als vollständig krystallinisch, während in dem aus der basisch essigsauren Bleioxydauflösung keine krystallinische Structur durch das Mikroskop entdeckt werden kann, wie diefs auch Mitscherlich [1]) angiebt.

Die Zusammensetzung der auf diese Weise erhaltenen neutralen Verbindung im lufttrocknen Zustande war folgende:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Bleioxyd	82,82	5,94	1	82,42
Kohlensäure	16,10	11,71	1	16,25
Wasser	1,08	0,96	$\frac{1}{3}$	1,33
	100,00.			100,00.

1) Dessen Lehrbuch der Chemie Bd. 2, S. 243.

Die Verbindung wurde im lufttrocknen Zustande der Untersuchung unterworfen, und nicht vorher bei einer erhöhten Temperatur getrocknet, damit nicht durch Anziehung von Kohlensäure die Zusammensetzung etwas modificirt werde. Das Wasser war aber offenbar nur adhärirendes.

Auch Hochstetter hat schon durch Behandlung von Bleizuckerkrystallen in kohlensäurehaltiger Luft die neutrale Verbindung dargestellt, welche Mitscherlich auch durch Fällung der Auflösung eines Bleioxydsalzes durch zweifach kohlensaures Kali oder Natron erhalten hat. Da das kohlensaure Ammoniak in seiner wäfsrigen Auflösung mehr oder weniger zweifach-kohlensaures Ammoniumoxyd neben neutralem enthält, und Berzelius das kohlensaure Bleioxyd vermittelst Fällung des salpetersauren Bleioxyds durch kohlensaures Ammoniak dargestellt hat, so bestand der erhaltene Niederschlag wohl auch aus neutralem kohlensaurem Bleioxyd.

(Fortsetzung folgt.)

VI. *Ueber die Aschenbestandtheile und die Producte der trocknen Destillation bei Braun- und Steinkohlen; von Dr. P. Kremers.*

Die verschiedenen Resultate, welche sich bei der Untersuchung der Aschen der Braun- und Steinkohlen bisher ergaben, machten eine Wiederholung dieser Arbeit wünschenswerth. So mufste es auffallen, dafs Karsten und Regnault in den Analysen von Steinkohlen weder Phosphorsäure noch fixe Alkalien angeben, wogegen doch Lampadius in allen Steinkohlen von Güttersee in Sachsen phosphorsauren Kalk fand. Da mir ein hinreichendes Material zu Gebote stand, welches ich theils Hrn. Geheim. Rath Mitscherlich, in dessen Laboratorium ich die zu

dieser Arbeit nöthigen Versuche anstellte, theils Hrn. Bergmeister Baur verdanke, so war es hauptsächlich meine Absicht, die bisher vermifsten, ursprünglich aber doch in diesen verschiedenen Fossilien enthaltenen Bestandtheile, wie Phosphorsäure und Alkalien, aufzusuchen. Ich habe daher vorzugsweise solche Steinkohlen gewählt, in welchen ich mittelst der von Schulze angegebenen und auch von Göppert angewandten Methode deutliche Pflanzenzellen unterm Mikroskop auffinden konnte oder welche durch die Art ihrer Lagerung am ehesten ein günstiges Resultat versprachen, so z. B. eine Kohle von Waldenburg, welche unter einer Porphyrdecke liegt, wie auch eine andere von Zwickau, worin abwechselnde Lagen von Glanzkohle und Rufskohle (mineralische Holzkohle) vorkommen. Diese letztere zeigt entschieden in einigen Flötzen unterm Mikroskop Holzstructur, und von besonderem Interesse schien es mir, zu entscheiden, ob die Asche von beiden Kohlenarten, wie es bisher behauptet worden ist, verschieden sey.

Die Methode, nach welcher die unten namentlich angeführten Steinkohlenaschen analysirt wurden, war folgende:

Da einer Voruntersuchung zufolge der Gehalt an Salzsäure in den verschiedenen Aschen der Steinkohlen verschwindend war und 0,4 Proc. in keiner erreichte, da nicht nur Mangan, sondern auch Phosphorsäure nur in äufserst geringer Menge vorhanden waren, so dafs selbst bei Anwendung von Molybdänsäure in den günstigsten Fällen erst nach einigen Stunden ein unbedeutender Bodensatz sich zeigte, so wurde der gröfsern Einfachheit wegen die durch Verkohlen über der Spirituslampe erhaltene Asche sogleich mit Salzsäure digerirt und darauf zur Trockne verdampft, wodurch die vorher aufgelöste Kieselerde mit dem nur mechanisch eingemengten Sande beim nachherigen Auslaugen mit Wasser ungelöst zurückblieb. Ich habe beide nicht weiter getrennt, indem erstere zum Theil wenigstens bei der Einäscherung sich bilden konnte. Nachdem darauf Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak entfernt waren, wurde durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde präcipi-

tirt und nach Entfernung des überschüssig zugesetzten oxalsauren Ammoniaks die noch in Lösung befindliche Schwefelsäure durch Chlorbaryum abgeschieden Die noch in Lösung befindlichen Chlorverbindungen, welche dem Gange der Analyse zufolge neben dem zugesetzten Chlorbaryum nur noch Chlormagnesium und die Chlorüre der fixen Alkalien seyn konnten, wurden zu ihrer weiteren Trennung nach einer von Mitscherlich angegebenen Methode mit einer Lösung chemisch reiner Oxalsäure vermischt, die hinreichte, um mit denselben ein Quadroxalat zu bilden, darauf zur Trockne abgedampft und geglüht. Hierbei wurden die Chlorüre der Erden vollständig, die der Alkalien zum Theil in kohlensaure Salze umgeändert, und es konnten so leicht beide getrennt werden.

Die Kohlen, deren Aschen ich untersuchte, waren folgende:

1. Eine Glanzkohle von Oberndorf bei Zwickau von ganz homogener Beschaffenheit.
2. Eine Steinkohle von Zwickau, bestehend aus abwechselnden Schichten;
   a) einer compacteren Glanzkohle,
   b) einer lockeren Rufskohle. Beide wurden getrennt untersucht.
3. Eine Steinkohle von Waldenburg, worüber sich eine Porphyrdecke gelagert hat. Die der Untersuchung unterworfene Probe wurde von dem Theile genommen, welcher von der Porphyrdecke am weitesten entfernt war, was bei der Dicke dieser Kohle doch immer 3 Zoll betrug.
4. Eine Steinkohle aus dem Steinkohlenrevier an der Inde. Flötz Grofskohl.
5. Eine Braunkohle von Artern.

Ganz in derselben Reihenfolge sind im folgenden Schema die Resultate der Analysen zusammengestellt.

	SiO_3.	Fe_2O_3.	Al_2O_3.	CaO.	MgO.	KO.	NaO.	SO_3.	Asche Proc.	Unm. Result.
1.	15,48	74,02	5,28	2,26	0,26	0,53	—	2,17	1,99	101,53
2*a*.	45,13	25,83	22,47	2,80	0,52	0,60	0,28	2,37	1,89	101,6
2*b*.	60,23	6,36	31,63	1,08	0,35	0,11	—	0,24	1,74	98,37
3.	31,30	54,47	8,31	3,44	1,60	0,07	0,29	0,52	11,18	98,95
4.	1,70	60,79	2,12	19,22	5,03	0,35	0,08	10,71	3,06	99,3
5.	3,12	32,78	29,50	20,56	2,16	0,99	1,72	9,17	1,16	

Wenn vorstehende Analysen einen allgemeinen Ueberblick über die Aschenbestandtheile der Steinkohlen und Braunkohlen gewähren und einen hinreichenden Beweis liefern, dafs die unorganischen Bestandtheile, welche zur Zeit der Ablagerung in ihnen vorhanden waren, entfernt und durch andere ersetzt wurden, so ist wohl nicht zu erwarten, dafs ein Unterschied in den Aschenbestandtheilen der Rufskohlen und Glanzkohlen nachzuweisen ist, wie diefs auch schon aus den Analysen 2*a* und 2*b* hervorgeht. Ich suchte dasselbe auch zu zeigen, bei zwei ausgezeichneten Kohlen von verschiedenem Fundorte, einer Glanzkohle von Zwickau und einer Rufskohle von Waldenburg. Ich verbrannte dieselben nach Art der organischen Analyse in einem Verbrennungsrohr unter Zuleitung von Sauerstoffgas. Auf diese Weise war es möglich zu entscheiden, ob bei dem Einäscherungsprocefs Phosphorsäure oder Chloralkalien sich verflüchtigen, allein bei keiner dieser beiden Steinkohlen konnte ich dieselben in den Destillationsproducten auffinden, indefs fand ich darin eine geringe Quantität Kieselerde, deren Anwesenheit unter den obwaltenden Umständen leicht erklärlich war. Aufserdem zeigten sie geringe Mengen schwefliger Säure und Schwefelsäure, welche beide wohl nur von eingemengtem Schwefelkies herrührten. Die Glanzkohle war von stark backender Eigenschaft, die Rufskohle sinterte nicht im mindesten zusammen und lieferte auch verhältnifsmäfsig wenig Destillationsproducte (6 Proc.). Die Aschen selbst waren nicht schmelzbar und es war daher leicht, durch gelindes Klopfen sie aus der Verbrennungsröhre zu entfernen. Bei der Analyse wurde das obige Verfahren in sofern modificirt,

als ich nicht die geglühten, sondern die bei 100° C. getrockneten Aschen anwandte und sogleich die in Wasser löslichen von den unlöslichen Theilen schied; doch wurden, weil immer mehr oder weniger Gyps in diesen Aschen enthalten ist, dieselben vorher mit concentrirtem kohlensaurem Ammoniak einige Zeit in Berührung gelassen, wodurch die Trennung rascher bewerkstelligt wurde. Im Uebrigen wurde ganz so verfahren wie oben, nur mit dem Unterschiede, dafs die in löslicher Modification vorhandene Kieselerde von dem blofs mechanisch eingemengten Sande geschieden und ferner zur Bestimmung der Schwefelsäure das Chlorbarium durch essigsauren Baryt ersetzt wurde.

Bei der Berechnung dieser Analysen wurde die an Kalkerde gebundene Kohlensäure aus dem Verluste bestimmt. Einem Aequivalent schwefelsauren Ammoniaks in der wäfsrigen Lösung entspricht ein Aequivalent kohlensauren Kalks in dem in Wasser nicht löslichen Theile, welcher ursprünglich als schwefelsaurer Kalk vorhanden war. Der übrige Kalk war theils an Kohlensäure, theils an Kieselsäure gebunden. Dieses vorausgesetzt erhielt ich folgende procentische Zusammensetzung:

		6. Glanzkohle.	7. Rufskohle.
	Sand	24,53	6,60
	SiO_3	17,51	5,14
	Fe_2O_3	18,71	40,14
	Al_2O_3	13,46	1,92
	$CaOCO_2$	1,84	11,63
z. Th. an SiO_3 gebunden.	CaO	6,39	—
	KO	2,25	0,14
	NaO	0,23	0,43
	MgO	1,15	2,71
In Wasser nicht lösliche Theile		86,07	68,71.
	$CaOSO_3$	11,78	18,69
	$MgOSO_3$	1,3	9,75
z. Th. an HCl gebunden	MgO	—	2,37
	KO	0,85	0,26
	NaO	—	0,22
In Wasser lösliche Theile:		13,93	31,29.

Wie zu erwarten stand, ist auch in diesen beiden Aschen kein wesentlicher Unterschied aufzufinden. Es ist allerdings das Verhältnifs der in Wasser löslichen zu den in demselben unlöslichen Bestandtheilen bei beiden sehr verschieden, allein einmal ist es ganz natürlich, in einer lockern Rufskohle mehr in Wasser lösliche Bestandtheile zu erwarten, indem diese als Producte der allmäligen Zersetzung sich hier in gröfserer Menge bilden konnten als in einer conpacten Glanzkohle, und ferner kann diefs auch zum grofsen Theil nur von localen Ursachen herrühren; die oben erwähnte, mit Glanzkohle innig vermischte Rufskohle von Zwickau zeigte wenigstens keine so bedeutende Differenz. Auffallend ist in der Glanzkohle der geringe Gehalt an kohlensaurem Kalk, wogegen andererseits eine bedeutend gröfsere Menge Kalk an Kieselsäure gebunden ist. Ich habe mich durch einen besondern Versuch davon überzeugt, dafs die Asche dieser Glanzkohle beim Uebergiefsen mit Säuren nur ein ganz schwaches Aufbrausen zeigt. Auch der Umstand, dafs diese Asche keineswegs alkalisch reagirt, macht es wahrscheinlich, dafs auch die Magnesia gänzlich an Kieselsäure gebunden ist, zumal letztere hinreicht, mit Magnesia, Kali, Natron, Kalkerde und noch einem Theil der Thonerde neutrale Salze zu bilden. In der Asche der Rufskohle dagegen, welche deutlich alkalisch reagirt, ist zweifelsohne kaustische Magnesia enthalten, zumal auch die Kieselsäure keineswegs hinreicht, sämmtliche Basen zu sättigen.

Da zufolge der beiden letzten Analysen der gröfste Theil der Alkalien in den Aschen der Steinkohlen an Kieselsäure gebunden ist und durch Wasser nicht entfernt werden kann, so berechtigt diefs wohl zu dem Schlusse, als sey die Steinkohle innig gemengt mit dem Schieferthone, welcher dieselbe in mächtigen Lagen umgiebt. Ein Schieferthon, welcher als Begleiter der oben unter 2. angeführten Steinkohle auftritt, lieferte folgende procentische Zusammensetzung:

Sand.	SiO_3.	FeO.	Al_2O_3.	CaO.	MgO.	KO.	NaO.
23,42	33,95	10,97	20,85	0,78	0,88	1,64	0,29.

Aufserdem enthielt derselbe eine bedeutende Menge Kohlensäure und etwas organische Materie. Das Eisen war hier sämmtlich als Oxydul vorhanden. Die grofse Aehnlichkeit, welche zwischen diesem Schieferthone und dem in Wasser unlöslichen Theile der unter 6. angeführten Glanzkohle sich herausstellt, ist wohl hinreichend, die obige Behauptung zu bestätigen. Dafs indefs die übrigen Alkalien keineswegs als die Reste der ursprünglich in den Vegetabilien enthaltenen angesehen werden können, dafür spricht schon die gänzliche Abwesenheit der in Wasser nur sehr schwerlöslichen, zum Fortbestehen organischen Lebens ebenso nothwendigen Salze. Sie sind entweder nur die Zersetzungsproducte der eingemengten Thontheile oder verdanken vielmehr ihre Anwesenheit einer spätern Infiltration, zumal verschiedene Thatsachen dazu nöthigen, diesem Agenz einen nicht zu unbedeutenden Wirkungskreis zuzuertheilen. Das häufige Auftreten von Eisenvitriol und schwefelsaurer Thonerde in einem wäfsrigen Auszuge von Braun- und Steinkohlen, ferner die auffallend grofse Menge Thonerde neben einem so geringen Gehalt an Kieselsäure in der unter 5. angeführten Braunkohle, welche doch durch ihre ganze Masse hindurch so gleichmäfsig dicht und compact war, dafs sie sich mit dem Messer bequem in lange Splitter schneiden liefs und dabei eine ausgezeichnete Politur annahm, lassen wohl kaum eine andere Deutung zu, als dafs auch diese Bestandtheile zum Theil aufgelöst in diese Fossilien eindrangen.

Der ungleichen Permeabilität, mehr aber noch der ungleichen Mengung ist es zuzuschreiben, dafs die Aschenbestandtheile der Kohlen in den quantitativen Verhältnissen so sehr variiren, was sich nicht selten schon durch die verschiedene Farbe der Aschen ein und desselben Handstücks kund giebt. So lieferte die unter 6. aufgeführte Glanzkohle, welche in zwei Portionen eingeäschert wurde, einmal eine weifse, das andere Mal eine ockergelbe Asche.

Dieselben Farbennüancen bemerkte ich auch bei der unter 5. aufgeführten Braunkohle und wenn die Gesammtmenge des in ihrer Asche enthaltenen Eisenoxyds und der Thonerde einmal 62,28 Proc. betrug, so betrug die Summe derselben Bestandtheile an einer andern Stelle desselben Handstücks nicht weniger als 76 Proc.

Was nun die Producte der trocknen Destillation von Braun- und Steinkohlen betrifft, so ist bekannt, dafs erstere eine durch Essigsäure bewirkte saure, letztere dagegen eine ammoniakalische Reaction zeigen. Ich fand die durch Essigsäure bewirkte saure Reaction der trockenen Destillationsproducte durchgängig bei allen Braunkohlen, die ich untersuchte und zwar nicht blofs bei den noch gut erhaltenen, sondern sogar auch bei ganz erdigen. So z. B. lieferte eine erdige Braunkohle von Nietleben deutlich den Beweis von der unter den trocknen Destillationsproducten vorhandenen Essigsäure; freilich war, wie diefs zu erwarten stand, nur eine geringe Menge in derselben vorhanden, indem die saure Reaction gröfstentheils von Schwefelwasserstoff herrührte [1]). In den trocknen Destillationsproducten der Steinkohlen konnte ich dagegen weder freie noch auch an Ammoniak gebundene Essigsäure nachweisen. Wenn es nun bei der trocknen Destillation des Holzes wesentlich die Holzfaser ist, welche die Bildung der Essigsäure veranlafst, wovon man sich durch gleiche Behandlung derselben im reinsten Zustande, als Filtrirpapier, überzeugen kann, so wäre die Anwesenheit der Essigsäure in den trocknen Destillationsproducten der Braunkohlen, die gänzliche Abwesenheit derselben in denen der Steinkohlen allerdings der beste Beweis davon, dafs in jenen noch unversehrte Holzfaser enthalten ist, in diesen dagegen nicht, wenn nicht auch andererseits die Huminsubstanzen Essigsäure bei der trocknen

1) Die Essigsäure fand ich auf die Weise, dafs ich das Bleisalz darstellte, wo nicht eine allzugrofse Menge Theerartiger Producte diefs verhinderte; doch konnte in letzterm Falle schon die Löslichkeit desselben in Wasser einer Verwechslung mit einer andern hier möglicher Weise auftretenden Säure vorbeugen.

Destillation lieferten. Um in diesem Punkte zu einer Entscheidung zu gelangen, bedarf es daher noch der mikroskopischen Untersuchung, wobei die Holzfaser nach der von Schulze neuerdings angegebenen Methode isolirt und darauf mit Schwefelsäure und Jod behandelt wird. Es liefert diese Methode oft sehr überraschende Resultate.

Die in den trocknen Destillationsproducten der Braunkohlen auftretende Essigsäure, welche, wie ich mich überzeugte, ausschliefslich als augenblickliches Zersetzungsproduct zu betrachten ist, scheint demnach diese von den Steinkohlen auf das Bestimmteste zu trennen. Uebergänge konnte ich hier nicht auffinden, selbst nicht an solchen Braunkohlen, welche an einer Stelle schon ganz in schwarze zerreibliche Faserkohle umgeändert waren. Ich hatte in dem Laboratorium des Hrn. Geh. Rath Mitscherlich öfter Gelegenheit, solche Braunkohlen zu beobachten; allein wo die Trennung sorgfältig geschah, war es mir nicht möglich, in den trocknen Destillationsproducten dieser schwarzen Faserkohle freie oder an Ammoniak gebundene Essigsäure nachzuweisen, wogegen diefs bei der als Unterlage dienenden Braunkohle stets der Fall war.

Von dem in den trocknen Destillationsproducten der Braun- und Steinkohlen auftretenden Ammoniak ist im Gegensatz gegen die Essigsäure ein kleiner Theil schon fertig gebildet in der Kohle enthalten. Ich habe mich von der Präexistenz desselben, namentlich in der Steinkohle, durch mehrere Versuche überzeugt.

Ein wässriger Auszug von Steinkohlenpulver wurde mit Natron versetzt und der Destillation unterworfen. Ich nahm dazu eine Natronlauge, welche nicht die geringste Spur Kali enthielt. Das mit reiner Salzsäure versetzte Destillat liefs mit Bestimmtheit Salmiak nachweisen. Durch blofses Eindampfen eines wäfsrigen Auszugs von Steinkohlenpulver war es mir nicht möglich, das Ammoniaksalz krystallisirt zu erhalten, indem derselbe zuletzt stets eine klebrige Beschaffenheit erlangte, welche das Krystallisiren gänzlich verhinderte. Um nun zu entscheiden, in welcher Verbindung das

Ammoniak in der Steinkohle vorhanden sey, wurde der zur Trockne eingedampfte Auszug von Steinkohlenpulver zuerst mit Alkohol ausgezogen, dieser Auszug zur Trockne abgedampft und der Rückstand der trocknen Destillation unterworfen. Es zeigte sich hierbei nur ein äufserst geringer weifser Anflug. Darauf wurde obiger eingedampfte Auszug mit Wasser extrahirt, dieser Auszug mit Chlorbaryum versetzt und die vom schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit eingedampft und der trocknen Destillation unterworfen. Es zeigte sich hierbei ein nicht unbedeutender weifser Anflug, welcher alle Eigenschaften des Salmiaks darbot. Das Ammoniak war also in diesen Steinkohlen als schwefelsaures Salz enthalten.

Es ist nicht leicht denkbar, dafs bei einem dieser Versuche das Ammoniak sich erst durch Einwirkung einer höhern Temperatur gebildet habe. Man findet dasselbe ebensowohl, wenn man einen wäfsrigen Auszug von Steinkohlenpulver mit reiner Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt und die dabei sich entwickelnden Dämpfe beobachtet.

Ich habe zu diesen Versuchen absichtlich nur dichte und compacte Steinkohlen gewählt, indem bei Rufskohlen immer vorausgesetzt werden kann, dafs sie mehr oder weniger Ammoniak aus der Atmosphäre absorbirt haben. Dafs aber das Ammoniak in diesem Falle fast ausschliefslich als schwefelsaures Ammoniak auftrat, mag wohl daher rühren, dafs ich nur Steinkohlen aus dem Inde- und Worm-Revier (Flötz Kirschbaum, Schlemmrich, Kessel; Grube Ath, Flötz Fürth) anwandte, in deren Asche, wie auch die obige Analyse 4. zeigt, die schwefelsauren Salze überhaupt eine bedeutende Rolle zu spielen scheinen. Es ist daher wohl möglich, dafs in anderen Kohlenflötzen auch Salmiak fertig gebildet ist und wäre diefs auch nicht der Fall, so bedürfte es ja nur einer hinreichenden Menge von Chlornatrium, um die Salmiakanflüge zu erklären, welche bei Kohlenbränden z. B. bei Duttweiler und an andern Orten sich so deutlich zeigen. Wie ich schon oben bei den in Wasser löslichen

Alkalien erwähnte, so ist es auch hier wohl wahrscheinlich, dafs die beständig in's Innere der Erde vordringenden Gewässer einer höher gelegenen Erdschicht das Ammoniak entzogen, welches tiefer liegende Steinkohlenflötze aufnahmen.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich nunmehr als Hauptresultat Folgendes:

Die in den Braun- und Steinkohlen ursprünglich enthaltenen Aschenbestandtheile sind nicht mehr in ihnen vorhanden; an ihre Stelle sind andere getreten und zwar theils durch blofse mechanische Mengung mit aufgeschlämmten Theilen des angränzenden Gesteins, theils durch wirkliche Infiltrationen. Ein wesentlicher Unterschied einzelner Steinkohlenarten, oder auch der Steinkohlen und Braunkohlen überhaupt, ist in Bezug auf ihre Aschenbestandtheile nicht zu finden. Braunkohlen und Steinkohlen werden indefs dadurch strenge geschieden, dafs erstere stets in den Producten der trocknen Destillation freie und an Ammoniak gebundene Essigsäure liefern, letztere dagegen keins von beiden. Ein allmäliger Uebergang findet hier nicht statt. Das in den Producten der trocknen Destillation von Braunkohlen und Steinkohlen auftretende Ammoniak ist in beiden zum Theil schon fertig gebildet.

Einige Versuche über den Einflufs der Flächenanziehung bei chemischen Präcipitationen.

Die oft beobachtete Erscheinung, dafs bei chemischen Präcipitationen gröfsere oder geringere Mengen des Fällungsmittels mit niederfallen, welche nur schwer, ja bisweilen gar nicht zu entfernen sind, findet in nicht geringem Grade auch bei der Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia statt, und ist dieser Umstand um so beachtenswerther, als man sich dieser Verbindung sehr häufig in der analytischen Chemie bedient.

0,9496 Gr. pyrophosphorsaures Natron (PO_5 2NaO), durch längeres Digeriren mit Salpetersäure in gewöhnliches phosphorsaures Natron umgeändert, wurden mit Salmiak und Ammoniak vermischt und alsdann zu doppelt so viel

schwefelsaure Magnesia hinzugesetzt, als nöthig war, um sämmtliche Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Der hinreichend ausgewaschene und darauf geglühte Niederschlag betrug 0,8264 Gr. pyrophosphorsaure Magnesia. Die Rechnung ergiebt nur 0,793 Gr. Es war mithin ein Mehrbetrag von 0,0334 Gr. oder 4,21 Proc. Dieser geglühte Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt. Er wog nun nur noch 0,7856 Gr. und stimmte also bis auf 0,0074 Gr. mit dem berechneten Gewichte überein. Im Filtrat befand sich die Magnesia, welche bei der ersten Fällung mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia zugleich niedergefallen war.

Ich bediente mich zum Auswaschen dieser Niederschläge einer Mischung aus 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak von dem spec. Gew. 0,96, wie sie H. Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie (1851. II, 977.) angiebt. Es ist diese Mischung vielleicht die einzige, welche keine phosphorsaure Ammoniak-Magnesia auflöst, was sowohl bei einer Mischung aus 4 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak, als auch bei blofsem Ammoniak der Fall ist. 20 CC. jener Mischung lösten schon 0,002 Gr., ein gleiches Volumen von diesem dagegen schon die doppelte Menge.

Einen zweiten Versuch stellte ich auf die Weise an, dafs zu 0,9384 Gr. pyrophosphorsauren Natron's, ebenso, wie oben, in gewöhnliches phosphorsaures Natron umgeändert, so lange eine Lösung von Salmiak, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia zugesetzt wurde, als noch ein Niederschlag entstand, so dafs also nur ein geringer Ueberschufs von schwefelsaurer Magnesia angewandt wurde. Der Niederschlag, den ich auf diese Weise erhielt, wog nach dem Glühen 0,7866 Gr. Der Rechnung zufolge sollte ich 0,7836 Gr. erhalten. Es war hier nur ein geringer Unterschied von 0,003 Gr. oder 0,38 Proc. Noch geringer war der Mehrbetrag bei gleicher Anwendung von Chlormagnesium. Er betrug nur 0,003 Proc. und kann füglich als in den Gränzen der Beobachtungsfehler liegend angesehen werden.

Es ist daher, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, bei

der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ein geringer Ueberschufs des Magnesiasalzes von keiner weitern Bedeutung, doch mufs ein gröfserer Ueberschufs stets vermieden werden.

Ueber das natürliche Vorkommen des Doppelsalzes von Eisenchlorid mit den Chloralkalien.

Es bildet sich dieses Salz noch fortwährend in den Kratern thätiger Vulkane und findet sich daselbst häufig in der Nähe des Eisenglanzes, allein der Umstand, dafs es meist mit gröfsern Mengen von Eisenchlorid zusammen vorkommt, verursacht, dafs man seine Gegenwart oft übersieht. Ein Handstück sublimirten Eisenchlorids, welches ich aus dem weniger steilen Krater des Vesuvs mitbrachte, zeigte, nachdem das Eisenchlorid allmälig zerflossen war, sehr schöne rubinrothe Krystalle dieses Salzes. Es waren reguläre Octaëder, welche aber sämmtlich nach einer Richtung verlängert waren.

Ich fand in diesem Salze, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet worden war, folgende Bestandtheile:

$$
\begin{aligned}
Fe &= 16{,}89\\
Cl &= 55{,}15\\
K &= 12{,}07\\
NH_4 &= 6{,}17\\
Na &= 0{,}16\\
aq &= \underline{9{,}56}\\
 & 100.
\end{aligned}
$$

Das Wasser wurde aus dem Verluste berechnet, indem dieses Salz schon bei wenig gesteigerter Temperatur neben dem Wasser auch Salzsäure verliert. Die Menge des an Eisen gebundenen Chlors verhält sich zu der an Alkalien gebundenen wie 32,09 : 23,06 also annähernd wie 3 : 2, entsprechend den von Fritzsche (Journ. pr. Ch. Bd. 18.) dargestellten Salzen. Wie man leicht bemerkt, ist hier schon ein Theil der Salzsäure entwichen, in Folge dessen der Wassergehalt etwas zu hoch ausgefallen ist. Allein es bleibt, sowohl was Krystallform als auch Zusammensetzung betrifft, wohl kein Zweifel übrig, es mit den von Fritzsche dar-

gestellten Salzen zu identificiren. Die allgemeine Formel für dasselbe ist demnach

$$Fe_2 Cl_3 + 2 \left\{ \begin{array}{c} NH_4 \\ K \\ Na \end{array} \right\} Cl + 2aq.$$

Es zerfliefst dieses Salz sehr leicht, und aus der Mutterlauge gelingt es nur selten dasselbe wieder unverändert herauskrystallisirt zu erhalten. Gewöhnlich scheiden sich dabei Würfel von Chlornatrium ab, und die Doppelverbindung selbst krystallisirt alsdann stets in regulären Octaëdern, welche im Gegensatz gegen obige, nach allen Axen gleichmäfsig ausgedehnt sind.

VII. *Ueber die unorganischen Bestandtheile einiger Wasserpflanzen; von Dr. C. Schulz-Fleeth in Rostock.*

Die Pflanzen, welche zu den Analysen, deren Resultate im Folgenden aufgeführt werden sollen, verwandt wurden, waren in einem fliefsenden Bache, welcher zum Bereiche der Havel gehört, im südlichen Mecklenburg gewachsen, und im August und September eingesammelt. Um die unorganischen Bestandtheile aus ihnen zu erhalten, wurden sie zunächst in einer bedeckten Platinschale verkohlt. Die zerriebene, mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgezogene Kohle wurde dann bei Luftzutritt in der Platinschale allmälig eingeäschert. Sämmtliche Pflanzen konnten auf diese Weise durch eine bei Tage nicht sichtbare Rothglühhitze vollständig eingeäschert werden. Am schwierigsten war die Verbrennung bei den an Kieselsäure reichen Pflanzen, *Scirpus lacustris* und *Arundo phragmitis*.

Beim Digeriren der Kohle mit heifsem Wasser konnte weder eine Entwickelung von Ammoniak, noch von Schwefelwasserstoff bemerkt werden.

Die

Die bei der Analyse der Aschen angewandte Methode ist im Wesentlichen die von Heintz (Pogg. Ann. Bd. 72.) beschriebene. Die Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien ist nicht immer durch Blei, sondern gewöhnlich durch Magnesia geschehen.

Zur Fällung des Kalks wurde oxalsaures Ammoniak statt der von Heintz vorgeschriebenen reinen Oxalsäure angewandt. Man kann bei Anwendung von reiner Oxalsäure, da die Lösung stets von überschüssiger Essigsäure sauer bleiben mufs, nicht gut beurtheilen, ob Ammoniak genug zugesetzt sey, um einerseits, wenn viel Chlorcalcium vorhanden, das von Kalk getrennte Chlor, und andererseits die überschüssig zugesetzte Oxalsäure zu sättigen.

Das Chlor liefs sich aus der zerriebenen Kohle durch verdünnte Salpetersäure vollständig ausziehen: nach dem Einäschern der zurückbleibenden Kohle konnte in der Asche nie Chlor nachgewiesen werden.

Anmerkung: Das aus dem salpetersauren Auszuge der Kohle gefällte Chlorsilber färbte sich bald sehr stark, auch wenn der Auszug völlig weifs erschien; während das Chlorsilber, welches aus dem salpetersauren Auszuge der Asche gefällt wurde, sich nur sehr wenig färbte.

Der Niederschlag, welcher im Gange der Analyse durch Ammoniak in der vom Kalk befreiten Flüssigkeit entsteht, und aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehen soll, erscheint öfters nicht rein weifs und färbt sich mitunter beim längern Stehen noch dunkler. Er enthält dann noch Eisen oder Mangan, oder beide zusammen. Der ganze Niederschlag wurde in diesem Falle mit einem Gemenge nach gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali geschmolzen, wodurch nach Weber's Versuchen die Magnesia vollständig von der Phosphorsäure getrennt werden kann. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser behandelt, und in dem Filtrat die Phosphorsäure bestimmt. In dem Ungelösten wurden Eisen, Mangan und Magnesia nach bekannten Methoden getrennt.

Die Kohlensäure konnte durch die befolgte Methode, wegen der leichten Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums und Eisenchlorids nicht mit Genauigkeit bestimmt werden. Die gefundene Quantität wird stets zu klein seyn, um so kleiner, je gröfser der Gehalt an kohlensaurer Magnesia (Chlormagnesium) in der Asche war. Alle übrigen für die Bestimmung der Kohlensäure angegebenen Methoden sind eben nicht genauer als die hier befolgte, die, wenn der Gehalt an kohlensaurer Magnesia in der Asche nur gering ist, ein sehr annähernd richtiges Resultat geben mufs. Eisen (aus dem Eisenchlorid) ist durch das Glühen der Asche, wie vergleichende Versuche gezeigt haben, nicht verflüchtigt worden.

Auf die Reinigung der zur Analyse zu verwendenden Pflanzen ist die gröfste Sorgfalt verwandt. Unter ihnen ist *Scirpus lacustris* gewifs diejenige, welche sich am leichtesten reinigen läfst: auf ihrer glatten, fast spiegelnden Oberfläche ist jedes Stäubchen leicht zu erkennen. Dessen ungeachtet konnte ihr Kieselsäuregehalt nicht ganz in kohlensaurem Natron gelöst werden. Bei *Arundo phragmitis*, welches viel leichter Verunreinigung zurückhalten kann, löste sich die Kieselsäure bis auf eine Spur. Bei den Aschen aller übrigen Pflanzen, mit Ausnahme der *Hottonia palustris*, war der Gehalt an in Säuren unlöslichen Bestandtheilen so gering, dafs er gar nicht mit kohlensaurem Natron behandelt worden, sondern als Kieselsäure aufgeführt worden ist.

Die Schwierigkeiten, welche sich uns bei den Aschenanalysen darbieten, bestehen nicht sowohl in der Bestimmung der Phosphorsäure und deren Trennung von den Basen, sondern weit mehr in der Bestimmung der Menge von Basen, an welche die Phosphorsäure in der Pflanze gebunden war, so wie in der Bestimmung der Kohlensäure. Könnte man die Kohlensäure genau bestimmen, so würde man berechnen können, wie viel Basis die Phosphorsäure sättigte, und umgekehrt. Diefs ist aber zur Zeit noch eine unüberwindliche Schwierigkeit.

Was die genaue Bestimmung der Kohlensäure betrifft, so sind die Gründe, welche sie unmöglich machen, in der neueren Zeit von vielen Chemikern auseinandergesetzt worden. Was die Phosphorsäure betrifft, so hat man geglaubt (vergleiche H. Rose in Pogg. Ann. **Bd. 75**) dadurch, dafs man den wässerigen und sauren Auszug der Asche jeden für sich untersuchte, bestimmen zu können, an welche Basen dieselbe in der Pflanze gebunden war.

Um zu erforschen, in wie weit der durch diese Methode der Analyse erreichte Gewinn dem grofsen Aufwand an Zeit und Mühe, den sie erfordert, entspricht, mischte ich nachstehende Salze mit Zucker zusammen und verkohlte die Masse.

Magnesia alba, deren Gehalt an

$\dot{Mg}$	0,0255
$\dot{Ca}\,\ddot{C}$	0,313.

Krystallisirtes phosphorsaures Natron, dessen Gehalt an

$\dot{Na}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,102
$K\,Cl$	0,050
$\dot{K}\,\ddot{C}$	0,080
$\dot{Ca}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,073.

Schwefelsaures Eisenoxydul, entsprechend

$\dddot{Fe}$	0,015
$\dddot{S}$	0,015.

Oder, nach Abzug der Kohlensäure:

$\dot{K}$	0,086
$\dot{Na}$	0,047
$\dot{Ca}$	0,214
$\dot{Mg}$	0,0255
$\dddot{Fe}$	0,015
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,0885
$\dddot{S}$	0,015
Cl	0,0185
	0,5095.

Nachdem die Kohle zuerst mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen worden, wurde der Rückstand eingeäschert und in Säure gelöst. Jede dieser drei Lösungen wurde für sich untersucht, nach Art der von H. Rose veröffentlichten Aschenanalysen.

Im wässerigen Auszuge der Kohle wurden gefunden:

$\left\{ \dot{Ca}^3 \right.$	$\left. 0,0054 \right\}$
$\left\{ \overset{.....}{P} \right.$	$\left. 0,0046 \right\}$
$\dot{K}$	0,0535
$\dot{Na}$	0,0195
Cl	0,0172
$\dddot{S}$	0,011.

Im salzsauren Auszuge der Kohle:

$\dot{K}$	0,020
$\dot{Na}$	0,013
$\dot{Ca}$	0,182
$\dot{Mg}$	0,017
$\dddot{Fe}$	0,012
$\overset{.....}{P}$	0,0565
$\dddot{S}$	0,003.

In der Asche:

$\dot{K}$	0,0115
$\dot{Na}$	0,011
$\dot{Ca}$	0,0255
$\dot{Mg}$	0,006
$\overset{.....}{P}$	0,023
$\dddot{S}$	0,002
$\dddot{Fe}$	0,0015

Summe der in den drei Lösungen gefundenen Bestandtheile:

$\dot{K}$	0,085
$\dot{Na}$	0,0435
$\dot{Ca}$	0,213
$\dot{Mg}$	0,023
$\dddot{\bar{Fe}}$	0,0135
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	0,084
$\bar{Cl}$	0,0172
$\dddot{S}$	0,0165
	0,4957.

In dem wässerigen Auszuge findet sich, mit Ausnahme der als phosphorsaure Kalkerde in Lösung gegangenen, keine Spur von Phosphorsäure; während darin die ganze Menge des phosphorsauren Natron, oder doch der gröſste Theil desselben (wenn wir annehmen wollen, daſs das Eisen als phosphorsaures Salz gefällt worden) vermuthet werden muſste. Das Natron dagegen findet sich zur Hälfte in dem wässerigen Auszuge als kohlensaures Salz (Natronhydrat?) wieder. Es ist daher das Natron in der That von der Phosphorsäure getrennt worden.

Von den gemischten Salzen konnte nur der kohlensaure Kalk oder die Magnesia alba dem Natron die Phossäure entzogen haben. Es wurde daher kohlensaurer Kalk mit phosphorsaurem Natron und Zucker zusammengerieben und verkohlt. Der wässerige Auszug der Kohle enthielt reichlich Phosphorsäure. Magnesia alba mit phosphorsaurem Natron ebenso behandelt, gab einen wässerigen Auszug, worin keine Spur von Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte.

Es wurde nun noch einmal phosphorsaurer Natron mit kohlensaurem Kalk und Zucker verkohlt, und der wässerige Auszug der Kohle genauer untersucht. Die darin enthaltene Phosphorsäure reichte nicht aus, um mit dem vorhandenen Natron neutrales phosphorsaures Natron zu bil-

den: es war daher auch hier ein Theil des phosphorsauren Natrons zersetzt worden.

Will man durch Magnesia alba die ganze Menge des phosphorsauren Natron zersetzen, so mufs man einen ziemlichen Ueberschufs von ersterer anwenden, damit alle Theile des Natronsalzes mit der Magnesia in Berührung kommen.

Ebenso wie die Magnesia alba verhält sich natürlich die neutrale kohlensaure Magnesia, so wie auch jedes Magnesiasalz mit organischer Säure. Die Verkohlung geschah bei möglichst niedriger Temperatur, so dafs der wässerige Auszug der Kohle noch ziemlich stark gefärbt erschien. Mischt man Magnesia alba im Ueberschufs mit phosphorsaurem Natron ohne Zucker, und setzt die Mischung derselben Temperatur aus, welche bei der Verkohlung mit Zucker angewandt wurde, so findet nur eine theilweise Zersetzung des Natronsalzes statt. Steigert man die Temperatur aber bis zur Rothglühhitze, so findet man im wässerigen Auszuge der geglühten Masse keine Spur von Phosphorsäure. Die Einwirkung der kohlensauren Erden auf das phosphorsaure Natron scheint daher bedingt zu seyn von der Temperatur, wo sie ihre Kohlensäure abgeben. Wie die Kohlensäure bei Gegenwart von verkohlenden organischen Substanzen, sowohl von der Magnesia, als dem Kalk bei einer viel niedrigern Temperatur getrennt wird, als bei deren Abwesenheit, so geschieht auch die Einwirkung der kohlensauren Erden auf das Natronsalz bei einer viel niedrigern Temperatur bei Gegenwart von organischen Substanzen, als bei deren Abwesenheit.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Natron und Zucker verkohlt, lieferte einen wässerigen Auszug, welcher eine bedeutende Quantität Phosphorsäure enthielt. Es ist bekannt, dafs phosphorsaure Magnesia durch kohlensaures Natron bei höherer Temperatur fast vollständig, durch ein Gemenge nach gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali ganz vollständig in phosphor-

saures Natron und Magnesia zersetzt wird. Wenn nun nach dem eben angeführten das phosphorsaure Natron durch kohlensaure Erden zersetzt wird, so können wir uns diefs nur dadurch erklären, dafs sich auch bei der Einwirkung von phosphorsaurem Natron auf kohlensaure Erden, ebenso wie bei dem Glühen von phosphorsauren Erden mit kohlensaurem Natron ein unlösliches Doppelsalz von phosphorsauren Erden mit Natron bildet. Erst dieses Salz wird, wie H. Rose nachgewiesen hat, von mehr kohlensaurem Natron vollständig in phosphorsaures Natron und kohlensaure Erden zersetzt.

In dem, Seite 85, angeführten Versuche war ungefähr die Hälfte des im angewandten phosphorsauren Natron enthaltenen Natrons in den wässerigen Auszug übergegangen, während die andere Hälfte bei den Erden zurückblieb. Diefs würde für die Bildung des von H. Rose beschriebenen Doppelsalzes $(\dot{Mg}^2 + \dot{Na})\overset{\therefore}{P}$ sprechen.

Um diese Doppelsalzbildung näher nachzuweisen, glühte ich wiederum Phosphorsaures Natron mit Magnesia alba. Aus der geglühten Masse zog Wasser eine Quantität Natron aus, welche noch lange nicht die Hälfte des im angewandten phosphorsauren Natron enthaltenen Natrons betrug; was geschehen müfste, hätte sich das erwähnte Doppelsalz gebildet. 0,429 krystallisirtes phosphorsaures Natron war angewandt; die Menge des ausgezogenen kohlensauren Natrons betrug 0,021.

Phosphorsaures Natron mit Magnesia alba in einer ganz schwachen Rothglühhitze längere Zeit erhalten, gab einen wässerigen Auszug, der fast die Hälfte des im angewandten phosphorsauren Natron enthaltenen Natrons enthielt. 0,673 krystallisirtes phosphorsaures Natron, entsprechend 0,288 $\dot{Na}^2\overset{\therefore}{P}$, gaben einen wässerigen Auszug, welcher mit Salzsäure gesättigt und zur Trocknifs gebracht, einen Rückstand zurückliefs, welcher 0,148 wog; dieser bestand aus 0,054 $\dot{Na}^2\overset{\therefore}{P}$ und 0,094 NaCl; 0,094 NaCl entsprechen 0,05 $\dot{Na}$. In 0,288 $\dot{Na}^2\overset{\therefore}{P} - 0,054 = 0,234$ sind enthalten 0,108 $\dot{Na}$, dessen Hälfte $= 0,054$.

Ein ähnliches Resultat erhielt ich, als ich phosphorsaures Natron mit Magnesia alba und Zucker verkohlte, und die Kohle bei ganz niedriger Temperatur einäscherte. Ich glühte noch einmal 0,487 krystallisirtes phosphorsaures Natron, entsprechend 0,21 $\dot{\mathrm{Na}}^2\dddot{\mathrm{P}}$ mit einem Ueberschufs von Magnesia alba. Als ich die geglühte Masse so lange mit Wasser, (theils heifs, theils kalt) ausgewaschen, als ungefähr erforderlich gewesen wäre, um das Natron, wenn es nur mechanisch mit der Magnesia gemischt war, auszuziehen, erhielt ich als Rückstand des Filtrats 0,012 $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{C}}$. Als ich darauf das Waschen noch einmal so lange fortsetzte, waren 0,010 ausgezogen; zum dritten Male 0,011; zum vierten Male 0,009. Von Phosphorsäure fand sich in keinem Filtrat eine Spur, wohl aber von Magnesia, deren Menge im vierten Filtrat, wo sie bestimmt wurde, 0,001 betrug. Die Magnesia scheidet sich sofort beim Erhitzen der Flüssigkeit in Flocken aus, und löst sich beim Erkalten zum Theil wieder, da Magnesia bekanntlich in heifsem Wasser viel weniger löslich ist, als in kaltem. Der nicht wieder gelöste Theil braust dann mit Säuren. Man darf den Niederschlag, welcher im wässerigen Auszug eines verkohlten Vegetabils beim Eindampfen desselben entsteht, nicht ohne weiteres für phosphorsaure Kalkerde ansehen.

Es scheint nun nach Obigem, als ob beim starken Glühen von phosphorsaurem Natron mit Magnesia alba ein Doppelsalz $(\dot{\mathrm{Mg}} + \dot{\mathrm{Na}}^2)\dddot{\mathrm{P}}$ gebildet werde, welches im Wasser zwar unlöslich ist, davon aber allmälig und gleichmäfsig zersetzt wird; während bei niedriger Temperatur das von H. Rose beschriebene Doppelsalz $(\dot{\mathrm{Mg}}^2 + \dot{\mathrm{Na}})\dddot{\mathrm{P}}$ gebildet wird. Glüht man Magnesia alba mit kohlensaurem oder kaustischem Natron, so kann man in beiden Fällen das Natron aus der geglühten Masse leicht vollständig auswaschen: zum Beweise, dafs keine unlöslichen Doppelsalze von kohlensaurer oder kaustischer Magnesia mit kohlensaurem oder kaustischem Natron gebildet werden.

H. Rose hatte die Existenz von in Wasser löslichen Doppelsalzen von Phosphorsäure mit 2 At. Alkali und 1 At. Erden vermuthet (Pogg. Ann. Bd. 77 S. 299). Im salzsauren Auszuge der verkohlten Erbsen hatte Weber (Pogg. Ann. Bd. 76 S. 340) eine Quantität Kali gefunden, die mehr beträgt, als die gleichzeitig ausgezogene Phosphorsäure erfordert, um das Salz $\dot{K}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ zu bilden. Nimmt man jedoch an, was wohl wahrscheinlich ist, dafs die Salze in der durch Wasser erschöpften Kohle durch die hinzugefügte Säure zersetzt werden, die Producte dieser Zersetzung aber der Kohle nicht vollständig entzogen werden können, und berechnet hiernach die Bestandtheile des salzsauren Auszuges mit denen der rückständigen Kohle zusammen: so erhält man eine Quantität Kali, die nicht hinreicht, um mit der Phosphorsäure das Salz $\dot{K}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ bilden zu können, und die nicht viel mehr beträgt, als das Salz $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ erfordert. Es ist also wahrscheinlich, dafs das Kali zum grofsen Theile mit der Phosphorsäure und den Erden zu unlöslichen Doppelsalzen verbunden, in der Kohle enthalten war.

Aus diesem ganzen Verhalten der kohlensauren Erden zu den phosphorsauren Alkalien ist es klar, dafs wir in der Asche einer Pflanze die Säuren und Basen nicht so mit einander verbunden erhalten, wie sie es in der lebenden Pflanze waren. Wir werden im Allgemeinen nur dann Phosphorsäure in dem wässerigen Auszuge der Kohle oder Asche finden, wenn die Menge derselben in der Pflanze so grofs und gröfser war, als die vorhandene Magnesia und der gröfste Theil der Kalkerde zur Bildung eines Salzes von 2 At. Basis auf 1 At. Phosphorsäure bedürfen. Die Resultate der Analysen, welche H. Rose, Weber, Staffel in neuerer Zeit veröffentlicht haben, bestätigen diefs durchgehend. In den an kohlensauren Erden reichen Aschen (Stroh-Aschen) findet sich nie eine Spur von Phosphorsäure im wässerigen Auszuge. Man darf daraus aber keinesweges die Abwesenheit der phosphorsauren

Alkalien in den verbrannten *Pflanzen* folgern. Zu wissen, wie die Säuren in der *Asche* mit den Basen verbunden sind, kann aber von keinem erheblichen Interesse seyn, wenn man weifs, dafs sie in der Pflanze anders verbunden waren. Würde man das Erbsenstroh z. B. unverkohlt mit Wasser ausgewaschen haben, so möchte man vielleicht in diesem wässerigen Auszuge Phosphorsäure gefunden haben.

Die Kenntnifs der Zusammensetzung des Niederschlages von phosphorsauren Erden, welcher aus dem salzsauren Auszuge der Kohle oder Asche durch Ammoniak gefällt wird, (vergleiche H. Rose in Pogg. Ann. Bd. 76 S. 331) ist natürlich von gar keiner Bedeutung, da bekanntlich neutrale und basische phosphorsaure Salze stets als ein und dieselbe Verbindung gefällt werden. Berzelius giebt für die Zusammensetzung dieses Niederschlages die Formel $\dot{Ca}^{8}\overset{.:.}{P}^{3}$ an. Neuere Untersuchungen von Mitscherlich, Rammelsberg und Heintz haben jedoch bewiesen, dafs dieser Niederschlag, wenigstens bei Gegenwart von Chlorcalcium, aus $\dot{Ca}^{3}\overset{.:.}{P}$ besteht. Auch H. Rose giebt an, (Pogg. Ann. Bd. 79) dafs, als er $\dot{Ca}^{2}\overset{.:.}{P}$ mit Zucker verkohlte, die Kohle mit Salzsäure auszog, und die Lösung mit Ammoniak fällte, die Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlages nahe der Formel $\dot{Ca}^{3}\overset{.:.}{P}$ entsprochen, während die Salzsäure das Salz unverändert als $\dot{Ca}^{2}\overset{.:.}{P}$ ausgezogen habe.

Ich habe diese Niederschläge noch einmal untersucht. Fällt man $\dot{Ca}^{2}\overset{.:.}{P}$ aus ihrer salzsauren Lösung, so enthält das Filtrat eine bedeutende Menge von Phosphorsäure. Es ist kein Unterschied, ob die Fällung durch kaustische oder durch kohlensaure Alkalien bewirkt werde. Der Niederschlag enthielt im Mittel von zwei Versuchen in 100 Theilen 53,61 $\dot{Ca}$.

In Salzsäure gelöste $\dot{Ca}^{2}\overset{.:.}{P}$, mit Ca Cl gemischt, und durch Ammoniak gefällt, gab einen Niederschlag, welcher

in 100 Theilen 53,34 $\dot{Ca}$ enthielt. $\dot{Ca}^2\dddot{P}$, in Salzsäure gelöst und mit phosphorsaurem Natron gemischt, gab durch Ammoniak einen Niederschlag, welcher in 100 Theilen 53,21 $\dot{Ca}$ enthielt. (Auf die Verhütung einer Beimischung von kohlensaurem Kalk zum Niederschlag, ist die gröfste Sorgfalt verwandt worden. Die Trennung des Kalkes von der Phosphorsäure ist durch Essigsäure und oxalsaurem Ammoniak bewirkt.)

Die Rechnung erfordert ($\dot{Ca}=350$, $\dddot{P}=900{,}3$) für:

$\dot{Ca}^2\dddot{P}$	43,74	$\dot{Ca}$
$\dot{Ca}^8\dddot{P}^3$	50,90	»
$\dot{Ca}^3\dddot{P}$	53,84	».

Man darf daher wohl annehmen, dafs obige Niederschläge sämmtlich nach der Formel $\dot{Ca}^3\dddot{P}$ zusammengesetzt waren.

Anmerkung. Alle diese untersuchten Niederschläge behielten ihre voluminöse, schleimige Beschaffenheit auch nach dem Auswaschen, und trockneten zu amorphen Klumpen zusammen; Eigenschaften, die Berzelius der Verbindung $\dot{Ca}^8\dddot{P}^3$ zuschreibt, während $\dot{Ca}^3\dddot{P}$ nach ihm beim Auswaschen und Trocknen erdig werden soll.

Löst man $\dot{Ca}^3\dddot{P}$ in Salzsäure, mischt Chlormagnesium hinzu, fällt mit Ammoniak, und filtrirt nach einiger Zeit: so findet man im Filtrat bedeutende Mengen von Chlorcalcium; der Niederschlag enthält phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in wechselnden Mengen neben $\dot{Ca}^3\dddot{P}$. Läfst man den Niederschlag längere Zeit stehen, ohne abzufiltriren, so enthält er oft fast nur phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Es beruht diefs Verhalten auf keiner Doppelsalzbildung (unter dem Mikroskope erkennt man deutliche Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia), sondern nur darauf, dafs die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Wasser, besonders wenn es Ammoniaksalze enthält, unlöslicher ist als $\dot{Ca}^3\dddot{P}$: hat man $\dot{Ca}^3\dddot{P}$ aus der salzsauren Lösung gefällt, so bringen Magnesiasalze in dem

Filtrat einen deutlichen Niederschlag hervor. Mischt man die Lösung von $\dot{C}a^3\dddot{\overline{P}}$ mit Eisenchlorid und fällt mit Ammoniak, so findet man im Filtrat ebenfalls eine bedeutende Menge von Kalk.

Die Niederschläge, welche durch Ammoniak in den salzsauren Lösungen der Aschen hervorgebracht werden, müssen daher fast immer aus denselben Salzen bestehen, die nur in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemengt sind (d. h. wenigstens, wenn die Lösung neutrale oder basische phosphorsaure Kalkerde enthielt). Ihre Formel wird seyn $\dot{C}a^3\dddot{\overline{P}} + x. (\dot{M}g^2 + \overline{N}H^3)\dddot{\overline{P}} + y. (\dddot{\overline{F}}e\dddot{\overline{P}}?)$.

H. Rose hat diese Niederschläge bei den veröffentlichten Analysen nicht immer nach jener Formel berechnet. Auffallen mufs, wenn bei der Analyse des Weizenstrohs der durch Ammoniak in dem salzsauren Auszuge entstandene Niederschlag als nach der Formel $\dot{C}a^8\dddot{\overline{P}}^3 + \dddot{\overline{F}}e^2\dddot{\overline{P}}^3$ zusammengesetzt angegeben wird, die völlige Abwesenheit der Magnesia in demselben; während in der sauren Lösung eine beträchtliche Menge Magnesia enthalten war.

Ich glaube nun nach dem oben Angeführten keine erheblichen Vortheile aufgegeben zu haben, wenn ich bei den ausgeführten Analysen die wässerigen und sauren Auszüge der Asche nicht getrennt untersucht habe; und auch nicht bestimmt habe, welches die Zusammensetzung des aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällten Niederschlages war.

Die Resultate der ausgeführten Analysen sind nun folgende:

A. **Pflanzen, welche sich unter der Oberfläche des Wassers entwickelt hatten.**

Chara foetida.

Analyse der ganzen Pflanze:
Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 54,584.
100 Th. der Asche enthielten:

Kali	0,49
Natron	0,18
Chlornatrium	0,14
Eisenoxyd	0,04
Kalkerde	54,73
Magnesia	0,57
Phosphorsäure	0,31
Schwefelsäure	0,24
Kohlensäure	42,60
Kieselsäure	0,70
	100,00.

Chara foetida,
andere Variation von einem andern Standorte.

Analyse der ganzen Pflanze.
Aschengehalt in 100 Th. der trockenen Pflanze 68,395.
100 Th. der Asche enthielten:

Kali	0,23
Natron	0,12
Chlornatrium	0,08
Eisenoxyd	0,16
Kalkerde	54,84
Magnesia	0,79
Phosphorsäure	0,16
Schwefelsäure	0,28
Kohlensäure	42,86
Kieselsäure	0,33
	99,75.

Der enorme Aschengehalt der *Chara* besteht daher wesentlich nur aus kohlensaurem Kalk. Um zu erfahren, ein

wie grofser Theil des Kalks in der unverbrannten Pflanze an Kohlensäure gebunden sey, wurde die *Chara foetida* getrocknet und gepulvert in einem bekannten Apparat zur Kohlensäurebestimmung gebracht, und die Kohlensäure durch verdünnte Salzsäure ausgetrieben. 100 Th. der trocknen Pflanze gaben so 27,57 Kohlensäure. Nach obiger Analyse enthalten 100 Th. der trocknen Pflanze nach dem Verbrennen 29,31 Kohlensäure. Man darf vielleicht annehmen, dafs schon die ganze Quantität Kalk in der lebenden Pflanze an Kohlensäure und nicht an organische Säuren gebunden ist, da die trockne Pflanze sich nicht so fein pulvern läfst, dafs nicht ein Theil derselben vor dem Eindringen der Säure geschützt bleiben sollte; zumal bei dem Versuche keine starke Säure und höhere Temperatur angewandt wurde, um nicht vielleicht einen Theil der organischen Substanz zu zerstören.

Die *Chara*-Arten werden in dem seereichen nördlichen Deutschland, wo sie in bedeutender Menge vorkommen, unter dem Namen »Post« als Dünger auf die Aecker gebracht. Man läfst denselben gewöhnlich den Winter über auf der Oberfläche des Ackers ausgebreitet liegen, damit er verwittere; indem er, frisch untergepflügt, in Klumpen zusammenballt, die selbst nach vielen Jahren noch nicht zerfallen. Die Wirkung des Posts kann, da seine organische Substanz absichtlich zerstört wird, nur die des kohlensauren Kalks seyn, den man in einigen Gegenden rein, gewöhnlich aber mit Lehm gemischt, als Mergel, auf die Aecker bringt. 100 Th. rohen Posts, so wie er aus dem See gezogen wird, enthielten nach einem Versuche 10,8 reine trockne *Chara*-Pflanzen von oben angegebener Zusammensetzung. Daneben enthält er natürlich wechselnde Mengen von dem Boden des Sees, aus welchem er gezogen wurde.

Man hat die Hauptwirkung des Mergels und des kohlensauren Kalk in einer physikalischen Verbesserung der Aecker gesucht, indem sie, gleichmäfsig zerfallend, das Ge-

füge des Bodens verbessern sollen. Der Post zerfällt, wie schon angegeben, sehr schwierig und unvollständig; gleichwohl übt er einen nicht zu verkennenden Einfluſs auf die Fruchtbarkeit des Bodens aus; der kohlensaure Kalk ist besonders in den Gegenden, wo der Post als Dünger angewandt wird, ein weit verbreiteter Bestandtheil des Ackerbodens, und man sollte glauben, daſs ein Boden, der alle übrigen für die Vegetation erforderlichen Salze enthält, den kohlensauren Kalk gewiſs hinreichend darbiete, zumal derselbe in den Culturpflanzen gegen die phosphorsauren Erden und Alkalien zurücktritt. Man kann daher auch nicht wohl annehmen, daſs die Kalkdüngung nur dadurch günstig wirke, daſs die Pflanzen den Kalk assimiliren. — Da der Post die phosphorsauren Erden und Alkalien nur in sehr geringer Menge enthält, so kann er nie den Stalldünger ersetzen und einen ausgebauten Boden für sich wieder vegetationsfähig machen. Er darf nur mit Vortheil als sogenanntes Meliorationsmittel neben Dünger angewandt werden.

Hottonia palustris.

Analyse der ganzen Pflanze.
Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 16,69.
100 Th. der Asche enthielten:

Kali	8,34
Natron	3,18
Chlornatrium	8,94
Eisenoxyd	1,82
Manganoxydoxydul	1,75
Kalkerde	21,29
Magnesia	3,94
Phosphorsäure	2,88
Schwefelsäure	6,97
Kohlensäure	21,29
Kieselsäure	18,64
	99,04.

Nymphaea lutea.

Analyse der jungen Blätter mit Stengeln, welche die Oberfläche des Wassers noch nicht erreicht hatten.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze: 7,96.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	22,92
Chlorkalium	7,88
Chlornatrium	2,78
Eisenoxyd	0,24
Kalkerde	25,24
Magnesia	5,09
Phosphorsäure	7,18
Schwefelsäure	1,86
Kohlensäure	22,23
Kieselsäure	0,81
	96,23.

B. **Pflanzen, welche über die Oberfläche des Wassers hinausreichten.**

Nymphaea lutea.

Analyse der alten Blätter und Stengel.

Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 10,15.

100 Th. der Asche enthielten:

Kali	17,91
Chlorkalium	4,88
Chlornatrium	7,33
Eisenoxyd	0,16
Kalkerde	30,00
Magnesia	3,61
Phosphorsäure	4,65
Schwefelsäure	1,39
Kohlensäure	28,26
Kieselsäure	1,16
	99,35.

Man

Man darf daraus, dafs die jungen Blätter der *Nymphaea lutea* eine geringere Menge Asche enthalten, und besonders relativ weniger Kalk und mehr Kali, als die alten Blätter, nicht ohne weiteres schliefsen, dafs die Salze, welche die alten Blätter, welche von ihrer Oberfläche Wasser ausdunsten, mehr enthalten, als die jungen, jenen nur zufällig beigemengt, und eben nur durch die Abdunstung des Wassers aus diesem niedergeschlagen seyen. Wir wissen, wie sehr verschiedene unorganische Salze die verschiedenen Theile der Pflanzen zu ihrer Ausbildung bedürfen. Die jungen Blätter enthalten besonders die starke Epidermis nicht so ausgebildet wie die alten. Aehnlich enthalten nach einem unvollständigen Versuche die unteren Theile von *Scirpus lacustris* verhältnifsmäfsig weniger Kalk und mehr Alkali, wie die ganze Pflanze.

Nymphaea alba.

Analyse der Stengel und Blätter.
Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 12,99.
100 Th. der Asche enthielten:

Kali	14,41
Natron	4,48
Chlornatrium	29,66
Eisenoxyd	0,25
Kalkerde	18,89
Magnesia	2,67
Phosphorsäure	2,58
Schwefelsäure	1,21
Kohlensäure	22,16
Kieselsäure	0,49
	96,80.

Anmerkung: Der gröfsere Verlust bei dieser Analyse und der der jungen *Nymphaea lutea* betrifft besonders die Alkalien, da der Tiegel, in welchem ihre Lösung eingedampft wurde, einen feinen Rifs bekommen hatte, durch welchen etwas Flüssigkeit hindurchschwitzte.

Stratiotes aloïdes.

Analyse der ganzen Pflanze.
Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 17,19.
100 Th. der Asche enthielten:

Kali	30,82
Natron	1,21
Chlornatrium	2,72
Eisenoxyd	0,38
Kalkerde	10,73
Magnesia	14,35
Phosphorsäure	2,87
Schwefelsäure	3,48
Kohlensäure	30,37
Kieselsäure	1,81
	98,74.

Die Quantität der gefundenen Kohlensäure ist wegen des gröfseren Gehaltes dieser Asche an Magnesia zu gering. Die angeführten Aschenprocente sind daher ebenfalls zu klein.

Scirpus lacustris.

Analyse der ganzen Pflanze.
Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 8,07.
100 Th. der Asche enthielten:

Kali	9,69
Natron	4,99
Chlornatrium	10,08
Eisenoxyd	0,24
Kalkerde	6,98
Magnesia	2,38
Phosphorsäure	4,84
Schwefelsäure	5,55
Kohlensäure	7,93
Kieselsäure	46,56.

Der in kohlensaurem Natron unlösliche Theil der Kieselsäure ist hier mit berechnet: er betrug nahe 10 Proc. vom ganzen Kieselsäuregehalt.

Typha angustifolia.

Analyse der ganzen Pflanze.
Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 9,58.
100 Th. der Asche enthielten:

Kali	14,81
Chlorkalium	16,82
Chlornatrium	16,28
Eisenoxyd	0,16
Kalkerde	21,94
Magnesia	1,56
Phosphorsäure	3,88
Schwefelsäure	2,56
Kohlensäure	21,01
Kieselsäure	0,62
	99,64.

Arundo phragmitis.

Analyse der ganzen Pflanze.
Aschengehalt in 100 Th. der trocknen Pflanze 4,69.
100 Th. der Asche enthielten:

Kali	8,63
Chlornatrium	0,35
Eisenoxyd	0,21
Kalkerde	5,88
Magnesia	1,21
Phosphorsäure	1,99
Schwefelsäure	2,77
Kohlensäure	6,57
Kieselsäure	71,51
	99,12.

Analyse der unorganischen Bestandtheile des Wassers, worin die Pflanzen gewachsen waren. 1000 Th., im Monat October gefüllt, enthielten:

Kali	0,0054
Chlornatrium	0,0335
Eisenoxyd	Spur
Kalkerde	0,0533
Magnesia	0,0112
Phosphorsäure	0,0006
Schwefelsäure	0,0072
Kohlensäure	0,0506
Kieselsäure	Spur
	0,1618.

Von der Kohlensäure ist nur der mit den Basen zu neutralen Salzen verbundene Theil berechnet. Zu Anfang des Monats März und im September gefülltes Wasser war ganz gleich mit obigem zusammengesetzt, und namentlich war das Verhältnifs der Alkalien zu einander fast ganz constant.

Analyse des Bodens, auf welchem *Scirpus lacustris, Typha angustifolia, Chara foetida I, Nymphaea alba* und *lutea* gewachsen waren. 100 Th. vom trocknen Boden, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, lieferten einen Auszug, welcher enthielt:

Kali	0,017
Natron	0,010
Kalkerde	0,468
Magnesia	0,017
Eisenoxyd	0,029
Thonerde	0,020
Manganoxydoxydul	0,005
Phosphorsäure	0,034
Schwefelsäure	0,024
Chlor	Spur
Kohlensäure	0,390
Kieselsäure	0,024
	1,038.

Die Kohlensäure ist nicht direct bestimmt, sondern berechnet. In der Asche der *Stratiotes aloïdes* war mehr Magnesia als Kalk enthalten. In dem Boden, worauf die-

selbe gewachsen war, verhielt sich die Menge des Kalks zu der der Magnesia wie 10 : 1.

Die tieferen Schichten des Bodens bestanden aus einem Kalkmergel. Ohne aus der Untersuchung dieser wenigen Pflanzen irgend ein allgemeines Gesetz ableiten zu wollen, will ich nur bemerken, dafs unter den von mir untersuchten Wasserpflanzen diejenigen, welche eine frische grüne Farbe besitzen, stets das Kali in viel gröfserer Menge enthalten, als das Natron (hierhin gehören *Typha angustifolia, Nymphaea lutea, Stratiotes aloïdes, Arundo phragmitis*); während diejenigen, deren Farbe mehr dunkel, ins Braune übergehend ist, das Natron vorherrschend enthalten (hierhin gehören *Scirpus lacustris, Nymphaea alba, Hottonia palustris*).

Im März 1851.

VIII. *Ueber das Methol; von Dr. C. Voelkel, Professor am Lyceum in Solothurn.*

Mit dem Namen Methol bezeichnen Schweizer und Weidmann eine flüchtige ölartige Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Xylit, Mesit u. s. w. mit concentrirter Schwefelsäure sich bildet, und die nach Schweizer und Weidmann die Formel $C_{12}H_{18}$ besitzt.

In meiner Abhandlung [1]) über die im rohen Holzgeist enthaltenen Körper bemerkte ich, dafs das Methol sehr wahrscheinlich nach der Formel $C_3 H_4$ zusammengesetzt sey; jedoch war es mir damals aus Mangel an Material nicht möglich, diese Frage zu entscheiden. Seither habe ich meine Untersuchungen hierüber wieder aufgenommen, und meine Ansicht vollkommen bestätigt gefunden.

1) Diese Ann. Bd. 83, S. 272 u. 557.

Destillirt man Xylit, d. h. die zwischen 60 und 70° C. übergehende Flüssigkeit der Körper von der Formel $n(C_3H_6O)$, mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, so geht im Anfange unzersetzte Substanz über; später destillirt unter Entwicklung einer grofsen Menge schwefeliger Säure eine gelbliche ölartige Flüssigkeit (Methol) über, die sich über einer wässerigen Flüssigkeit lagert, während im Rückstande eine harzartige Substanz bleibt, die bei fortgesetztem Erhitzen unter starkem Aufblähen verkohlt wird.

Das Destillat wurde mit Kalilauge im Ueberschufs versetzt, um die schwefelige Säure zu neutralisiren, und der unzersetzt übergegangene Xylit im Wasserbade abdestillirt. Nachdem bei 100° C. nichts mehr überging, wurde die Destillation über freiem Feuer fortgesetzt, so lange noch mit dem Wasser Methol überdestillirte.

Das Methol stellt sich jetzt als eine klare farblose Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist, und einen eigenthümlichen Geruch besitzt, der ganz verschieden ist von dem des Xylits. Beim Erhitzen beginnt die über Chlorcalcium entwässerte Flüssigkeit bei etwas über 100° C. zu kochen; jedoch gehen unter beständigem Steigen des Thermometers bis 160° C. nur wenige Oeltropfen über; von 160° C. destillirt dieselbe rascher unter fortwährend steigendem Siedepunkt, der sich zuletzt auf 220° C. erhebt, bei welcher Temperatur, da nur noch sehr wenig einer dickflüssigen schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit in der Retorte enthalten war, die Destillation unterbrochen wurde.

Aus diesen Erscheinungen bei der Destillation geht schon hervor, dafs das Methol eine sehr gemischte und keineswegs eine einfache Substanz ist.

Da nach Schweizer und Weidmann das Methol bei 175° C. kocht, so wurde das von 170 bis 180° C. übergehende besonders aufgefangen und analysirt.

0,232 Gr. Substanz gaben 0,708 Gr. Kohlensäure und 0,220 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	83,17
Wasserstoff	10,52
Sauerstoff	6,31
	100,00.

Diese Analyse stimmt sehr nahe mit den ersten Analysen [1]) von Schweizer und Weidmann überein; diese gaben nämlich:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,81	82,90
Wasserstoff	10,23	10,47
Sauerstoff	7,96	6,63
	100,00	100,00.

Die späteren Analysen [2]) des Methols von Schweizer und Weidmann lieferten in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	87,92	86,72
Wasserstoff	10,87	11,28
Verlust (Sauerstoff)	1,21	2,00
	100,00	100,00.

Schweizer und Weidmann berechneten auf diese Analysen die Formel C_4H_6, oder $C_{12}H_{18}$, welche in 100 Theilen verlangt:

4 At. Kohlenstoff	300,00	88,88
6 At. Wasserstoff	37,50	11,12
	337,50	100,00.

Aus der Analyse des von 170 bis 180° C. übergehenden Methols geht hervor, dafs das Methol ein Gemisch von sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien flüchtigen Körpern ist. Es wurde daher, um eine Trennung derselben zu bewirken, sämmtliches Methol mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Beim Vermischen des Methols mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt sich die Mischung stark;

1) Diese Ann. Bd. 43, S. 599.
2) Diese Ann. Bd. 50, S. 292.

es wurde daher das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure nach und nach unter beständigem Abkühlen zugesetzt, und die Mischung alsdann stark geschüttelt. Nachdem bei längerem Stehenlassen auf der tief braungefärbten Schwefelsäure eine klare farblose Flüssigkeit sich abgelagert hatte, wurde mittelst einer Pipette die gefärbte Schwefelsäure entfernt, und die klare Flüssigkeit nochmals mit der Hälfte des Volumens frischer concentrirter Schwefelsäure behandelt. Hierbei färbte sich die Schwefelsäure, ohne dafs eine Erhitzung beobachtet wurde, nur schwach braun. Nach der Trennung von der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, mit Wasser rectificirt und über Chlorcalcium entwässert.

Bei dieser Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure verschwindet ungefähr die Hälfte des Methols.

Das Methol besitzt nun folgende Eigenschaften: Es ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es unmittelbar nicht angegriffen; erst nach sehr langer Einwirkung wird dasselbe von diesen Säuren zersetzt. Es brennt mit stark leuchtender rufsender Flamme.

Beim Erhitzen beginnt dasselbe bei 160° C. zu sieden; das volle Kochen tritt aber erst bei 170° C. ein; von da steigt, während die Flüssigkeit überdestillirt, das Thermometer beständig, und zwar zuletzt auf 220° C. Das Destillat wurde in zwei Portionen aufgefangen.

1. Portion von 160—190° C. spec. Gew. = 0,868
2. » » 190—220° C. » » = 0,879.

I. 0,219 Gr. der ersten Portion gaben 0,720 Gr. Kohlensäure und 0,204 Gr. Wasser.

II. 0,213 Gr. der zweiten Portion gaben 0,701 Gr. Kohlensäure und 0,197 Gr. Wasser.

Diese Analysen führen zu der Formel $C_8 H_4$.

		Berechnet.		Gefunden. I.	II
3 At. Kohlenstoff		225,00	90,00	89,66	89,74
4 At. Wasserstoff		25,00	10,00	10,33	10,27
		250,00	100,00	99,99	100,01.

Das Methol in seinem reinsten Zustand ist daher ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen von der Formel $n . C_3 H_4$. Diese Kohlenwasserstoffe sind, wie aus der Zusammensetzung und der Vergleichung der Eigenschaften hervorgeht, identisch mit den Kohlenwasserstoffen, die ich aus den flüchtigen Oelen des Holztheers durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure abgeschieden habe.

Aus dieser Untersuchung geht nun hervor, dafs sich der Xylit und Mesit gegen concentrirte Schwefelsäure ganz gleich verhalten, wie das Aceton, mit welchem sie dieselbe Zusammensetzung besitzen. Die Endglieder der Einwirkung sind Kohlenwasserstoffe von der Formel $n(C_3 H_4)$, und welche ich, um neue Namen zu vermeiden, mit α, β, γ u. s. w. Mesitylen zu bezeichnen vorschlage.

Ich mufs jedoch noch bemerken, dafs man bei der Destillation des Xylits mit concentrirter Schwefelsäure diese Kohlenwasserstoffe nur in geringer Menge erhält, wahrscheinlich weil bei der hohen Temperatur, bei der sie durch die Einwirkung der Schwefelsäure sich bilden und überdestilliren (160—220° C.), der gröfste Theil derselben durch die freie Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefeliger Säure zersetzt und in eine harzartige Substanz umgewandelt wird, die in der Retorte zurückbleibt.

IX. *Ueber den in den Gallensteinen enthaltenen Farbstoff; von W. Heintz.*

Es ist bekannt, dafs wenn man Gallensteine mit kochendem Alkohol so lange auszieht, bis davon nichts mehr aufgelöst wird, endlich eine schwarzbraune, pulverige, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse zurückbleibt, welche man lange Zeit als den möglichst gereinigten Farbstoff der Galle gelten liefs. Es stellte sich jedoch bald heraus, dafs dieser Gallenfarbstoff, den man Biliphäin oder nach Berzelius Cholepyrrhin nannte, eine grofse Menge feuerbeständiger Substanzen enthält.

Bramson[1]), der eine nähere Untersuchung seiner Asche vornahm, wies nach, dafs sie zum gröfsten Theil aus kohlensaurer Kalkerde besteht. Da er nun aufserdem fand, dafs dieser Gallenfarbstoff, wenn er durch Salzsäure von seinem Gehalt an unorganischen Bestandtheilen möglichst befreit worden ist, zwar nicht in Wasser, aber doch in Alkohol, namentlich in kochendem, aufgelöst werden kann, so schlofs er, es müsse derselbe in den Gallensteinen in Verbindung mit Kalkerde vorhanden seyn, wodurch allein seine Unlöslichkeit in Alkohol bedingt werde.

Die Beobachtung von Bramson ist von Schmid[2]) und Wackenroder[3]) bestätigt worden. Auch sie fanden in der Asche des braunen Rückstandes, welcher ihnen bei dem Auskochen von Gallensteinen mit Alkohol zurückblieb, kohlensaure Kalkerde, letzterer auch etwas kohlensaure Magnesia.

So sicher es nun auch ist, dafs diese Asche wirklich kohlensaure Kalkerde enthält, wovon ich mich selbst zu verschiedenen Malen überzeugt habe, so scheint mir doch der Schlufs, dafs jener kohlensaure Kalk beim Verkohlen

1) Zeitschr. f. rationelle Medic. Bd. 4, S. 193.*
2) Wackenroder u. Bley, Archiv d. Pharm. Bd. 41, S. 291.*
3) Wackenroder u. Bley, Archiv d. Pharm. Bd. 41, S. 294.*

und Einäschern aus einer Verbindung von Biliphäin mit Kalkerde erzeugt sey, durch die Thatsache, dafs der durch Salzsäure von den unorganischen Substanzen befreite Farbstoff in Alkohol, wenn auch schwer, doch aber auflöslich ist, während er vorher damit gekocht werden konnte, ohne etwas an denselben abzugeben, nicht genügend unterstützt zu seyn. Denn bekanntlich vereinigen sich sehr häufig Farbstoffe mit unlöslichen Salzen in der Weise, dafs sie durch blofse Lösungsmittel, namentlich solche, die sie nur schwer lösen, nicht ausgezogen werden können. Diese Eigenschaft der Farbstoffe konnte auch hier Ursache jener Erscheinung seyn.

In der That haben schon früher Bolle[1]) und Scherer[2]) nachgewiesen, dafs kohlensaure Kalkerde schon in den Gallensteinen präexistire, und es bleibt daher zweifelhaft, ob neben fertig gebildeter kohlensaurer Kalkerde auch eine Verbindung von Biliphäin mit Kalkerde darin vorkommt. Dafs übrigens die Angabe von Bolle und Scherer wirklich richtig ist, davon habe ich mich durch mehrere Versuche, zu denen verschiedene Gallenbraunproben verwendet wurden, selbst überzeugt.

Um nun jenen Zweifel zu heben, verfuhr ich auf folgende Weise: Zunächst überzeugte ich mich, dafs das aus Gallensteinen durch Auskochen mit Alkohol erhaltene Gallenbraun, welches mir vorlag, und zu welchem ich das Material von Hrn. Dr. Virchow, jetzt Professor in Würzburg, erhalten hatte, wirklich mit Salzsäure stark brauste. Ich untersuchte dann seine Asche und fand darin Spuren von Eisen, eine geringe Menge schwefelsaurer und grofse Mengen phosphorsaurer und kohlensaurer Kalkerde. Magnesia war nur in höchst geringer Menge vorhanden. Darauf trocknete ich zwei verschiedene Portionen von demselben braunen Körper bei 120° C. im Luftbade vollständig aus, verkohlte die eine Portion bei einer Temperatur, bei welcher der kohlensaure Kalk nicht in kaustischen übergehen

1) Brandes Archiv, Bd. 38, S. 257.*
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53, S. 383.*

konnte, und bestimmte die Menge der Kohlensäure mittelst eines dazu geeigneten Apparates durch den Verlust, den er nach Austreibung derselben erlitt. Die andere Menge des Gallenbrauns wurde unverkohlt in denselben Apparat gebracht und ebenfalls die in demselben enthaltene Menge Kohlensäure bestimmt. So erhielt ich folgende Zahlen:

0,6308 Grm. verloren nach dem Verkohlen 0,0625 Grm. Kohlensäure, wogegen 0,818 Grm., die vor dem Versuche nicht verkohlt wurden, 0,077 Grm. Kohlensäure abgaben. Dieses beträgt 9,41 Proc., jenes 9,91 Proc. Kohlensäure. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werthen ist so gering, dafs es zweifelhaft bleibt, ob er nur einem Versuchsfehler oder dem Umstande zuzuschreiben ist, dafs wirklich Kalkerde nicht mit Kohlensäure, sondern statt dessen mit Biliphäin verbunden in dem nicht gereinigten Farbstoffe enthalten war.

Deshalb schien mir eine Wiederholung dieses Versuchs mit anderem Material nothwendig. Dieses wurde mir mit dankenswerther Gefälligkeit durch Hrn. Johannes Müller bereitwillig dargeboten. Die von ihm erhaltenen Gallensteine wurden fein gepulvert und gleichfalls mit Alkohol bis zur Erschöpfung ausgekocht. Die Asche des Rückstandes war ganz eben so zusammengesetzt, wie die des früher untersuchten Biliphäins, d. h. sie bestand aus Spuren von Eisen, geringen Mengen schwefelsaurer und grofsen Mengen von kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde. Die Menge der Asche im Ganzen jedoch, welche ich von diesem Farbstoffe erhielt, war viel geringer, als ich von jenem erhalten hatte. Während letzterer nämlich zwischen 50 und 60 Proc. lieferte (genau ist die Menge nicht bestimmt worden) gaben 0,515 Grm. des ersteren nur 0,137 Grm. Asche, in welcher übrigens vor der Wägung die etwa durch Glühen ausgetriebene Kohlensäure nach der bekannten Methode mittelst kohlensauren Ammoniaks restituirt worden war. Dies sind nur 26,6 Proc.

Bei dem Versuche den Kohlensäuregehalt dieses Gallenbrauns zu bestimmen, erhielt ich folgende Zahlen:

0,8455 Grm., welche vor dem Versuche nicht verkohlt wurden, gaben 0,027 Grm. Kohlensäure, wogegen 0,5577 Grm., nach dem Verkohlen dem Versuche unterworfen, 0,0255 Grm. Kohlensäure verloren. Diese Zahlen entsprechen dort 3,19, hier 4,57 Proc. Eine solche Differenz kann natürlich nicht einem blofsen Versuchsfehler zugeschrieben werden, und ist daher durch diesen Versuch erwiesen, dafs in der That in dem rohen Gallenbraun wenigstens ein Theil des Farbstoffs mit Kalkerde verbunden enthalten ist.

Den mir nach diesen Versuchen noch übrig gebliebenen Farbstoff benutzte ich, um einen Versuch ihn chemisch rein, namentlich frei von Aschenbestandtheilen darzustellen. Zu dem Ende zog ich ihn mit kalter und selbst etwas erwärmter Salzsäure aus, und wusch den darin unlöslichen Farbstoff sorgfältig mit Wasser aus. Allein die rückständige Masse enthielt noch bedeutende Mengen Asche. Es ist daher nicht möglich durch blofses Waschen mit Salzsäure reines Gallenbraun aus jenem Körper darzustellen. Ohne Zweifel ist aber neben Aschenbestandtheilen auch noch viel Epithelium aus der Gallenblase in dem mit Salzsäure ausgezogenen Gallenbraun enthalten.

Es blieb daher nichts übrig, als den braunen Farbstoff in Lösung zu bringen und die filtrirte Lösung in der Art zu fällen, dafs weder phosphorsaurer noch kohlensaurer Kalk in den Niederschlag eingehen kann. Diefs gelingt vollkommen, wenn man den mit Salzsäure ausgezogenen braunen Farbstoff mit heifser verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt, und die filtrirte Lösung durch Salzsäure fällt. Zwar möchte es kaum möglich seyn durch kohlensaures Natron den färbenden Stoff so vollkommen auszuziehen, dafs der Rückstand nicht mehr gefärbt wäre, allein den gröfsten Theil desselben kann man doch leicht auflösen.

Wenn man jedoch die Lösung des Gallenbrauns in kohlensaurem Natron an der Luft bewerkstelligt, so wird aus der Auflösung durch Salzsäure ein grün gefärbter Stoff gefällt, der filtrirt und ausgewaschen sich in alkalischen Flüs-

sigkeiten mit grünlich brauner Farbe auflöst. Nach den Versuchen von Gmelin geschieht diese Umänderung auf Kosten des Sauertoffs der Luft. Um daher das Biliphäin im reinen Zustande zu erhalten, muſs jene Auflösung und Fällung in einem Raume geschehen, der keinen Sauerstoff enthält.

Um dieſs zu erreichen, stellte ich folgenden Apparat zusammen: Ein Wasserstoffentwicklungsapparat wurde mit einem geräumigen Kolben luftdicht verbunden, der mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gefüllt war, welche durch eine untergesetzte Spirituslampe erhitzt werden konnte. Das aus jenem Gasentwickelungsapparate ausströmende Gas trat unterhalb der Oberfläche dieser Lösung aus der Gasleitungsröhre aus, durchströmte daher dieselbe. Ein zweites Rohr, welches das zuströmende Gas aus dem Kolben ableitete, und das so eingerichtet war, daſs man es, ohne den luftdichten Verschluſs zu unterbrechen, so tief in den Kolben einsenken konnte, daſs seine Mündung die tiefste Stelle des Bodens desselben berührte, war wieder luftdicht mit dem Tubulus einer geräumigen Glocke verbunden, und mündete über einem unter ihr befindlichen mit einem Filtrum versehenen Trichter, welcher seinerseits auf einer groſsen, zur Hälfte mit stark verdünnter mit Kohlensäuregas gesättigter Salzsäure gefüllten Flasche sich befand. Die Glocke wurde in eine geräumige Schale gestellt, in welche so viel Wasser gegossen wurde, daſs die Luft in der Glocke von der auſserhalb befindlichen eben abgesperrt wurde.

Nachdem dieser Apparat zusammengestellt war, wurde mit der Wasserstoffgasentwickelung begonnen, und nachdem so viel dieses Gases entwickelt worden war, daſs man annehmen konnte, auch in der im Kolben befindlichen kohlensauren Natronlösung befinde sich kein Sauerstoff mehr, wurde der Kolben geöffnet und schnell das mit Salzsäure und Wasser ausgewaschene rohe Gallenbraun hineingeschüttet. Nachdem sofort der Pfropfen wieder auf den Kolben gesetzt worden war, lieſs man mehrere Stunden

Wasserstoffgas durch den Apparat strömen, bis auch in der Glocke sich kein Sauerstoff mehr befinden konnte. Darauf wurde die Natronlösung längere Zeit erhitzt, während der Gasstrom noch immer fortdauerte, und nachdem die Auflösung des Gallenbrauns möglichst vollkommen erreicht worden war, wurde das Rohr, welches die Gase aus dem zur Auflösung dienenden Kolben ableitete, so tief in diesen gesenkt, dafs der Gasstrom die Gallenbraunlösung in die Glocke übertreiben mufste. Hier wurde sie von dem darunter befindlichen Filtrum aufgenommen, und die klar davon abfliefsende dunkelbraunschwarze Flüssigkeit filtrirte unmittelbar in die verdünnte Salzsäure hinein. Unter Kohlensäureentwicklung geschah die Zersetzung. Das Gallenbraun fiel in dunkelbraunen Flocken nieder. Nachdem die ganze Menge der Lösung auf diese Weise in die verdünnte Salzsäure klar abgeflossen war, wurde die Flasche herausgenommen, schnell umgeschüttelt, und mit einem Glaspfropf verstopft einige Zeit stehen gelassen, bis sie sich geklärt hatte. Der so erhaltene Niederschlag zieht nun nicht mehr so leicht Sauerstoff aus der Luft an, als seine Lösung. Er kann an der Luft mit heifsem Wasser ausgesüfst werden.

Im getrockneten Zustande bildet das reine Gallenbraun, welches ich Biliphäin nennen will, eine dunkelbraune, etwas ins Olivengrün ziehende Farbe. Es wird in der Hitze zersetzt ohne zu schmelzen, hinterläfst aber sehr viel Kohle. Es löst sich schwer in kochendem Wasser. Dieses wird dadurch nur gelb gefärbt. Sobald aber das Wasser eine geringe Menge eines Kalksalzes enthält, namentlich kohlensaure oder kaustische Kalkerde, so wird es nicht aufgelöst, weil sich eine unlösliche Verbindung der Kalkerde mit dem Biliphäin bildet. Etwas leichter löst es sich in kochendem Alkohol auf, den es dunkelbraun färbt. Diese Lösung färbt sich allmälig grün, wenn sie der Luft ausgesetzt ist. Die concentrirte alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt, der dadurch entstehende Niederschlag ist jedoch nur sehr gering, und die Flüssigkeit bleibt gelb ge-

färbt. Kochende verdünnte Salzsäure löst es nur in geringer Menge mit blauer Farbe auf. Die Lösung hat jedoch zugleich einen Stich ins röthliche, und diese Farbe bleibt selbst Wochen lang beständig. Uebersättigt man diese Lösung mit Ammoniak, so erhält man eine grünlich gelbe Lösung, die durch einen Ueberschufs von Salpetersäure sogleich roth wird.

In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst sich das Biliphäin mit gelber oder gelbbrauner Farbe. Durch Baryt- oder Kalkwasser wird es nicht gelöst, es bilden sich vielmehr unlösliche Verbindungen beider, welche selbst im kaustischen Ammoniak nicht auflöslich sind. Die Lösung des Biliphäins in Ammoniak wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium in braunen Flocken gefällt, und die Lösung, welche von diesen abfiltrirt wird, ist vollkommen farblos. Baryt und Kalkwasser schlagen es selbst aus seiner wässerigen Lösung mit brauner Farbe vollständig nieder.

Wenn man das Biliphäin in einer sehr verdünnten alkoholischen Kalilösung auflöst, und die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer macht, so färbt sie sich schnell grün. Setzt man nun tropfenweise Salpetersäure hinzu, so ändert sich die Farbe in ein schönes Blau um, welches lange unverändert bleibt. Setzt man dagegen zu einer verdünnten alkalischen Lösung des Biliphäins etwas wässerige salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure im Ueberschufs, so färbt sich dieselbe grün, dann blau, dann violett, dann roth, zuletzt gelb, wie das vom icterischen Harn und von der Galle, welche ja diesen Stoff enthalten, längst bekannt ist. Wenn die Lösung concentrirt ist, so kann man jene Farbenerscheinungen zwar gleichfalls beobachten, gleichzeitig fällt aber etwas Biliphäin unverändert nieder. Löst man das Biliphäin in einer Alkalilösung auf, und schlägt es durch eine Säure wieder nieder, so fällt es nicht mehr in braunen, sondern in grünen Flocken heraus. Es hat schon Sauerstoff angezogen.

Das

Das Gallenbraun, welches, wie eben beschrieben, dargestellt worden ist und das die erwähnten Eigenschaften besitzt, kann bei 130° C. schnell von allem hygroskopischen Wasser befreit werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es ist stickstoffhaltig; ich habe es deshalb im Schiffchen mit Kupferoxyd, zuerst im Luftstrome, zuletzt, nachdem das ganze Verbrennungsrohr im Glühen war, im Sauerstoffstrom verbrannt. Hierdurch konnte die Bildung von salpetriger Säure gänzlich vermieden werden, ohne dafs das Rohr vor Beginn des Versuches metallisches Kupfer enthielt.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen: 0,343 Grm. Biliphäin lieferten 0,7613 Grm. Kohlensäure und 0,186 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,001 Grm. zurück. Demnach enthielt es im aschenfreien Zustande 0,2076 Grm. oder 60,70 Proc. Kohlenstoff und 0,0207 Grm. oder 6,05 Proc. Wasserstoff.

0,270 Grm. lieferten 0,5986 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser, während im Schiffchen 0,001 Grm. Asche blieben. Diefs entspricht 0,1633 Grm. oder 60,71 Proc. Kohlenstoff und 0,0162 Grm. oder 6,02 Proc. Wasserstoff.

Um mich nun zu überzeugen, ob nach der oben beschriebenen Methode das Biliphäin aus verschiedenen Proben von Gallensteinen von gleicher Zusammensetzung erhalten werde, stellte ich es aus anderen von Hrn. Johannes Müller mir freundlichst mitgetheilten Gallensteinen nochmals dar. (Die bisher beschriebenen Versuche wurden mit dem Gallenbraun ausgeführt, welches ich aus den von Hrn. Dr. Virchow mir übergebenen Gallensteinen erhalten hatte.) Hierbei beobachtete ich alle die Erscheinungen, welche oben erwähnt sind, und die Analyse des so gewonnenen Biliphäins wies nach, dafs es gleiche Zusammensetzung mit dem früher dargestellten hatte. Sie lieferte folgende Zahlen:

0,2225 Grm. desselben gaben 0,498 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0001 Grm.

Asche. Diefs entspricht 0,1358 Grm. oder 61,06 Proc. Kohlenstoff und 0,01356 Grm. oder 6,09 Proc. Wasserstoff. Aus 0,2545 Grm. erhielt ich 0,569 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser, während im Schiffchen nur 0,0002 Grm. Asche zurückblieben. Diese Zahlen entsprechen 0,1552 Grm. oder 61,03 Proc. Kohlenstoff und 0,0154 Grm. oder 6,06 Proc. Wasserstoff.

Den Stickstoff bestimmte ich nach der Methode von Will und Varrentrapp.

0,3665 Grm. lieferten 0,235 Grm. metallisches Platin. Diefs entspricht 0,0334 Grm. oder, wenn man, 0,0003 Grm. als den Aschengehalt der angewandten Menge Biliphäin abzieht, 9,12 Proc. Sticktoff.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Biliphäins folgende:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Kohlenstoff	60,70	60,71	61,06	61,03	61,94	C^{32}
Wasserstoff	6,05	6,02	6,09	6,06	5,80	H^{18}
Stickstoff			9,12	9,12	9,03	N^{2}
Sauerstoff			23,73	23,79	23,23	O^{9}
			100	100	100.	

Die Formel $C^{31}H^{18}N^{2}O^{9}$ erfordert folgende Zusammensetzung, die mit den gefundenen Zahlen besser übereinstimmt, als die angenommene $C^{32}H^{18}N^{2}O^{9}$:

Kohlenstoff	61,18	C^{31}
Wasserstoff	5,92	H^{18}
Stickstoff	9,21	N^{2}
Sauerstoff	23,69	O^{9}
	100.	

Allein die Untersuchung des grünen Produkts der Oxydation des Biliphäins macht die angenommene Formel viel wahrscheinlicher, und der Umstand, dafs der Kohlenstoffgehalt nach der Formel berechnet gröfser ausfällt als ich ihn gefunden habe, ist vielleicht dadurch zu erklären, dafs schon in der Galle etwas des grünen Farbstoffs gebildet wird, welcher sich mit dem Biliphäin mischt. Daher mag auch vielleicht der olivengrüne Stich des getrockneten Biliphäins herrühren. Er mag dem reinen Biliphäin nicht ei-

gen seyn. Dafs übrigens in der Galle der grüne Gallenfarbstoff schon fertig gebildet vorkommen kann, sehen wir an so mancher Ochsengalle, welche oft im frischesten Zustande grün erscheint.

Ich hätte gern eine Barytverbindung des Biliphäins, welche sich so leicht durch Fällung einer Lösung desselben in Ammoniak durch Chlorbarium, natürlich bei Abschlufs von Sauerstoff und von Kohlensäure, hätte erzeugen lassen, dargestellt, um sein Atomgewicht auszumitteln, und dadurch die Richtigkeit der angenommenen Formel zu erweisen. Allein das mir zu Gebote stehende Material reichte nur gerade zu den bisher angeführten Versuchen hin.

Eine Portion Gallenbraun, das ich in dem oben beschriebenen Apparate reinigen wollte, hatte durch Undichtheit desselben etwas Sauerstoff anzuziehen Gelegenheit gefunden. Diese benutzte ich um den Stoff darzustellen, welcher aus demselben durch Einwirkung des Sauerstoffs aus seiner alkalischen Lösung entsteht.

Eine Lösung des rohen Gallenbrauns in verdünnter kohlensaurer Natronlösung liefs ich viele Wochen an der Luft stehen, indem ich durch häufiges Umrühren oder durch Durchleiten von Sauerstoff den Zutritt dieses Gases beförderte. Nach dieser Zeit wurde ein Theil dieser Lösung in eine graduirte Glocke über Quecksilber gebracht, und Sauerstoffgas hinzugelassen. Das Volumen desselben veränderte sich selbst nach mehreren Tagen nur um so viel, als dem Einflufs der Temperaturschwankungen zugeschrieben werden konnte. Ich durfte demnach die Oxydation als vollendet betrachten. Die Lösung war schön gesättigt grün geworden.

Um das Gallengrün aus dieser Lösung abzuscheiden, zersetzte ich sie durch einen Ueberschufs von Salzsäure. Es fiel ein sehr schön dunkelgrüner flockiger Niederschlag zu Boden, der ausgewaschen und getrocknet wurde, wobei er eine fast schwarze Farbe annahm. Das Pulver dieser Substanz war aber wieder schön dunkelgrün.

Dieser Körper ist ohne Zweifel nichts anderes als das von Berzelius dargestellte Biliverdin, nur mag dieses noch nicht ganz frei von Biliphäin gewesen seyn, da bei seiner Darstellung nicht Sorge getragen wurde, dafs es sich ganz mit Sauerstoff sättigte. Daher beschreibt es Berzelius auch als ein grünbraunes Pulver, welches sich in Alkohol mit grünbrauner Farbe löse, während ich es selbst, so wie seine Lösung in Alkohol rein grün gefunden habe. Ich glaube daher mit mehr Recht jenem Körper als dem von Berzelius erhaltenen den Namen Biliverdin beilegen zu dürfen.

Das Biliverdin ist ein schön grünes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in der Hitze nicht schmilzt, aber viel Kohle zurückläfst. In kaltem Wasser ist es nicht auflöslich, kochendes wird dadurch kaum grünlich gefärbt. Es löst sich aber in Alkohol und zwar mit schön dunkelgrüner Farbe. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit grüner Farbe. Säuren schlagen es in dunkelgrünen Flocken aus dieser Lösung wieder nieder. Die alkoholiche oder die alkalische Lösung des Biliverdins wird, wenn sie mit einem Ueberschufs von Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, versetzt wird, zuerst blau, dann violett, dann roth, dann gelb. Es ist demnach als der Stoff zu betrachten, welcher durch Einwirkung der Salpetersäure aus Biliphäin zuerst entsteht. In Aether löst es sich nicht auf.

Bei der Analyse dieser Substanz erhielt ich folgende Zahlen:

0,271 Grm. lieferten 0,596 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0003 Grm. Asche zurück. Demnach enthielten 100 Theile des aschenfreien Biliverdins 60,04 Proc. Kohlenstoff und 5,84 Proc. Wasserstoff.

0,245 Grm. mit Kalikalk verbrannt gaben 0,147 Grm. Platin entsprechend (aschenfrei) 8,53 Proc. Stickstoff.

Demnach ist die Zusammensetzung des Biliverdins, die

übrigens der Formel $C^{16}H^{9}NO^{5}$ vollkommen entspricht, folgende:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	60,04	60,38	C^{16}
Wasserstoff	5,84	5,66	H^{9}
Stickstoff	8,53	8,80	N
Sauerstoff	25,59	25,16	O^{5}
	100.	100.	

Die für das Biliverdin gegebene Formel habe ich versucht durch die Atomgewichtbestimmung zu bestätigen, konnte aber, da ich nur wenig Material noch übrig hatte, den Versuch nur mit einer geringen Menge desselben anstellen. Als eine ammoniakalische Lösung desselben durch Chlorbarium gefällt wurde, fand sich, dafs die Verbindung beim Auswaschen sich etwas auflöste. Die geringe Menge der ausgewaschenen Verbindung konnte nur äufserst schwer von dem Papier getrennt werden, und es war nicht zu vermeiden, dafs nicht unbedeutende Mengen Papierfasern damit gemengt blieben. Auf die Barytbestimmung, welche 27,3 Proc. ergab, ist daher gar kein Werth zu legen. Die Formel $C^{16}H^{9}NO^{5} + BaO$ erfordert 32,5 Proc. Baryterde.

Man ersieht aus obigen Analysen, dafs man das Biliphäin als Biliverdin betrachten kann, dem die Hälfte eines Sauerstoffatoms entzogen ist, oder mit anderen Worten zwei Atome des letzteren entstehen aus einem des ersteren, indem dieses einen Atom Sauerstoff aufnimmt.

Die von mir für die Zusammensetzung des Biliphäins und Biliverdins gefundenen Zahlen weichen wesentlich von denen ab, welche früher von Scherer[1]) und Hein[2]) angegeben worden sind. Die des ersteren konnten aber kein richtiges Resultat geben, weil aus dem aus Gallensteinen dargestellten Farbstoff weder die Asche, die ja die kohlensaure oder kaustische Kalkerde enthalten konnte, noch das Epithelium entfernt worden war, und dafs nach

1) Scherer. Chem. und mik. Unters. etc. S. 105; * u. Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 53 S. 377. *

2) Journ. f. pract. Chemie Bd. 40 S. 47. *

der Methode, welche er zu seiner Darstellung aus icterischem Harn anwendete, kein reiner Gallenfarbstoff erhalten werden könne, war *a priori* zu vermuthen. Die Versuche von Hein mit dem Körper, den er Gallenbraun nennt und den er durch Auskochen des rohen Gallenbrauns mit Ammoniak als unlöslichen Rückstand erhielt, trifft dasselbe, was gegen die zuerst erwähnten Versuche von Scherer gesagt worden ist. Der grüne Stoff aber, den Hein untersucht hat, mufs eine zufällige Beimengung gehabt haben, da er bei 140° — 145° C. schmolz. Wahrscheinlich enthielt er noch etwas Fett oder Cholesterin. Die Abweichung der Resultate seiner Analyse (er hat zudem nur eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt) ist demnach erklärlich. Es wäre zu wünschen, dafs andere Chemiker, denen passendes Material, welches mir jetzt fehlt, zu Gebote steht, meine Versuche wiederholten, um meine Schlüsse zu bestätigen oder zu modificiren.

X. *Ueber das Gesetz der Wärme-Abgabe; von Ludw. Wilhelmy in Heidelberg.*

Eine ausführlichere Arbeit über allgemeine Theorie der Wärme veranlafste mich dazu, mich mit den Gesetzen der Wärmeabgabe durch Strahlung und Leitung, wie sie von Dulong in seiner berühmten Abhandlung (*Ann. de Chim. et Phys. VII,* 225) aufgestellt sind, näher zu beschäftigen. Dulong findet bekanntlich den Wärmeverlust in der Zeit-Einheit oder die Abkühlungs-Geschwindigkeit:

$$V = v + v' = m a^{\vartheta} (a^{t} - 1) + n p^{c} t^{b},$$

worin v den Wärmeverlust durch Strahlung, v' den Wärmeverlust durch Leitung vermittelst des umgebenden gasförmigen Mediums bezeichnen soll, die übrigen Buchstaben aber die bekannten Bedeutungen und Werthe haben.

Bleiben wir zunächst bei v stehen, so scheint mir das Gesetz, wonach der Ausstrahlungs-Verlust nach einer geometrischen Reihe zunehmen soll, wenn die Temperaturen nach einer arithmetischen Reihe wachsen, auf etwas Widersinniges zu führen. Es soll nämlich, für einen Körper von der Temperatur t, seyn: $v = m a^{t}$, oder vielmehr: $v = \mu a^{X+t}$, wenn X die Anzahl der Wärmegrade beim conventionellen Nullpunkt bedeutet; danach wird für: $t = -X$, $X + t = 0$, $v = \mu$, d. h. ein Körper ohne Wärme verliert in der Zeit-Einheit die Wärmemenge μ; eine Absurdität, die meiner Meinung nach durch Dulong's betreffende Bemerkungen keineswegs beseitigt wird.

Betrachten wir ferner die Formel, welche für den Wärmeverlust durch Leitung aufgestellt wird, so ergiebt sich wohl unmittelbar, dafs dieselbe nur für eine empirische gelten kann. Es scheint aber auch der Weg, auf welchem Dulong zu diesem Theil gelangt ist, nicht gerechtfertigt. Er nimmt an, die Strahlung erfolge im lufterfüllten Raume genau ebenso, wie im luftleeren, die ganze Mehrabgabe von Wärme im ersten Fall sey also dem Leitungsvermögen der

Luft zuzuschreiben. Diese Ansicht scheint mir nicht allein durch nichts erwiesen, sondern auch im Widerspruch mit andern Sätzen der Wissenschaft, denn danach müfste der Emissions-Coëfficient, welcher einer bestimmten Oberfläche zukommt — Glas oder Silber in unserem Falle — unabhängig seyn von der Natur und Dichte des zweiten Mediums. Diefs ist aber kaum anzunehmen.

Um sich hierüber klar zu werden, mufs man sich an die Resultate der neusten Untersuchungen der HH. Melloni, De la Provostaye und Desains, Masson und Jamin erinnern, welche, um nicht zu sagen, eine vollständige Identität, doch einen vollständigen Parallelismus zwischen Wärme und Licht nachgewiesen haben. Diesen Resultaten gegenüber scheint es mir nicht länger zulässig oder ausreichend bei der Auffassungsweise von Fourier und Poisson stehen zu bleiben, bei welcher nach dem damaligen Stande der Erfahrungswissenschaft lediglich die materielle oder Emanationstheorie der Wärme zu Grunde gelegt werden mufste. Man sollte vielmehr jetzt, wie diefs auch zum Theil schon mit so schönem Erfolg die HH. De la Provostaye und Desains gethan haben, auf die theoretischen Untersuchungen über Wärmestrahlung einzig und allein die Formeln anwenden, welche Fresnel und Cauchy für die optischen Phänomene entwickelt haben. Es würde mich hier zu weit führen und auch aufser dem Zusammenhang einer allgemeinen Theorie kaum möglich seyn, eine Erklärung der beiden im Wesentlichen identischen Vorgänge zu geben, welche man Wärme-Absorption und Emission zu nennen gewohnt ist; so viel ist aber — abgesehen davon, ob ein absorbirter oder emittirter Strahl als beim Uebergang in das dichtere oder dünnere Medium gebrochen betrachtet werden könne, — an und für sich klar, dafs in beiden Fällen, hier der emittirte, dort der absorbirte Strahlenantheil angesehen werden mufs als das Complement des reflectirten. Im Fall der Absorption gelangt der Strahl auf seinem Wege durch das erste dünnere Medium an die Gränzfläche des zweiten Mediums und

wird hier theilweise regelmäfsig oder diffus reflectirt, während ein zweiter complementarer Antheil in das zweite Medium eindringt, d. h. von diesem absorbirt wird. — Im Fall der Emission gelangt der Strahl auf seinem Wege durch das erste dichtere Medium an die Gränzfläche, wird hier zum Theil nach Innen zurückgeworfen, während ein zweiter complementarer Antheil als emittirter Strahl austritt. In beiden Fällen wird man also die Intensität des absorbirten und emittirten Strahlen-Antheils finden, wenn man die Intensität des reflectirten Antheils von der totalen Intensität abzieht. Nun hat aber Hr. De la Provostaye in einer seiner interessanten Arbeiten über Wärmestrahlung (*Ann. de Ch. et de Ph. Ser. III*, 27, 116) nachgewiesen, dafs man die Intensität reflectirter Wärmestrahlen berechnen kann nach den Fresnel'schen Intensitäts-Formeln; daraus folgt, dafs dieselbe abhängig seyn mufs von dem Brechungs-Verhältnifs beider Medien gegeneinander, und dasselbe ergiebt sich mit gleicher Nothwendigkeit in Beziehung auf den emittirten und absorbirten Strahlen-Antheil. Aus dieser Abhängigkeit des Emissions- und Absorptions-Coëfficienten vom Brechungsverhältnifs beider Medien folgt dann aber, dafs die Annahme unzulässig ist, als ginge die Strahlung in einem gaserfüllten Raum ganz ebenso von Statten wie im luftleeren.

Eine zweite hierher gehörige Bemerkung betrifft das Wärmeleitungs-Vermögen der Gase. In einer später zu veröffentlichenden Arbeit werde ich mich bemühen nachzuweisen, dafs (wie diefs auch schon Fourier ausgesprochen hat, *Ann. de Ch. et de Ph. VI, p.* 295) Wärmefortpflanzung durch Leitung und Strahlung derselbe Vorgang ist; abgesehen davon kann ich mir aber bei einem Gase, dessen Moleküle ihre gegenseitige Lage frei verändern können, keine Wärmeleitung im gewöhnlichen Sinne als möglich denken. Es ist natürlich, dafs die Fortpflanzung der Wärmebewegung unterstützt und beschleunigt wird durch Fortbewegung der in Wärmeschwingungen versetzten Molecüle selbst im Sinne dieser Fortpflanzung, und nur in die-

ser Weise können nach meinem Dafürhalten die Gase bei den Dulong'schen Versuchen eine beschleunigte Wärmeabgabe vermitteln, abgesehen von dem Einflufs, den ihre Gegenwart auf den Vorgang der Strahlung durch Erhöhung des Emissions-Coëfficienten hat.

Diese Betrachtungen bewogen mich zu dem Versuch, einen andern Ausdruck für die Resultate der Dulong'schen Beobachtungen aufzustellen. Ich ging dabei von folgenden Erwägungen aus:

Es wird allgemein angenommen und ist für niedrige Temperaturen empirisch erwiesen, — vermittelst der Fresnel'schen Formeln übrigens auch sehr leicht theoretisch herzuleiten, — dafs für Wärmestrahlen derselben Temperatur Emissions- und Absorptions-Vermögen ein und desselben Körpers bei gleicher Richtung des austretenden und einfallenden Strahls einander gleich sind. — Durch die neusten Untersuchungen der HH. De la Provostaye und Desains (*Ann. de Ch. et de Ph. Ser. III*, 30, *p.* 431) ist ferner bekannt, dafs das Absorptions-Vermögen der Körper zunimmt mit der Temperatur der Wärmequelle; darnach ist wahrscheinlich, dafs auch das Emissions-Vermögen eines Körpers mit seiner Temperatur, d. h. mit der Temperatur der Wärmestrahlen, welche er ausgiebt, zunehmen werde, und zwar ist diefs für Platin von den genannten Physikern in ihrer letzten Arbeit auch wirklich nachgewiesen (*Comptes rend.* 32, 88). — Endlich müssen wir nach unsern früheren Betrachtungen voraussetzen, dafs das Emissions- und Absorptions-Vermögen einer Oberfläche abhängig sey von der Beschaffenheit und dem Druck des umgebenden Mediums.

Gehen wir nun zu dem Erkaltungsgesetz der Körper über, so wird, was zunächst die Abgabe durch Strahlung anbetrifft, die Gröfse des Antheils der Wärme-Einheit (1° C), welche in der Zeiteinheit von der Wärmequelle zur Hülle übertritt, abhängig seyn:

1) von dem Emissions-Vermögen der erwärmenden Oberfläche;

2) von dem Absorptions-Vermögen der Hülle.
Nennen wir also den Wärmeverlust in der Zeiteinheit durch Strahlung v, die Temperatur der Wärmequelle t, die Temperatur der Hülle und des umgebenden Mediums ϑ, den Druck, unter welchem letzteres steht p, so wird unter Berücksichtigung des Obengesagten:

$$v = (t - \vartheta)\, F(p, t, \vartheta).$$

Nach dem Früheren nehmen wir an, dafs ein fernerer Antheil der Wärmeeinheit übergeführt wird in Folge der Bewegung des Gases. Der Werth dieses Antheils wird der Gröfse der Bewegung porportional seyn. Letztere ist offenbar abhängig von der specifischen Beweglichkeit des Gases und von dem Wärme-Ausdehnungs-Coëfficienten desselben, — denn nur vermöge der Ausdehnung oder Spannungs-Veränderung tritt die Wärme als bewegende Kraft auf. — Dieser Coëfficient nimmt bekanntlich zu mit dem Druck, unter welchem das Gas steht, und erniedrigt sich wahrscheinlich mit der Temperatur-Erhöhung des Gases, d. h. je mehr sich dasselbe von seinem Condensationspunkt entfernt (beim Wasserstoff scheint nach Regnault freilich das Gegentheil stattzufinden). Die specifische Beweglichkeit eines Gases wird durch sein spec. Gewicht d bedingt werden. Nennt man also v' die in der Zeiteinheit durch Gasbewegung übergeführte Wärmemenge, so wird seyn:

$$v' = (t - \vartheta) f(\vartheta, p, d),$$

also der totale Wärmeverlust in der Zeiteinheit:

$$V = v + v' = (t - \vartheta)[F(t, \vartheta, p,) + f(\vartheta, p, d)].$$

Ueber die Beschaffenheit dieser Functionen sollen uns die Dulong'schen Versuche Auskunft geben.

Betrachten wir zunächst die Versuche im luftleeren Raume, bei denen der Vorgang weniger complicirt ist, so ergiebt sich, dafs die Werthe von $\frac{v}{t - \vartheta}$ bei gleichbleibendem $(t - \vartheta)$, wenn die ϑ nach einer arithmetischen Reihe wachsen, in einer geometrischen Reihe zunehmen, ebenso auch bei gleichbleibendem ϑ, wenn die t nach ei-

ner arithmetischen Reihe wachsen. Erstere Reihe ist auch von Dulong bemerkt worden, dagegen nicht die letztere, welche doch mit fast absoluter Genauigkeit aus seinen Beobachtungen hervorgeht; hätte er sie aufgefunden, so würde er selbst wahrscheinlich einen anderen Ausdruck gegeben haben. Darnach werden wir also im luftleeren Raume, wo $p=0$ ist, zu setzen haben:

$$v=F(t,\ \vartheta)=m\alpha^t\beta^\vartheta(t-\vartheta).$$

Die Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Resultate wird die Zulässigkeit dieses Ausdrucks nachweisen; ich will hier nur noch eine theoretische Bemerkung über denselben anknüpfen. Dulong macht bereits darauf aufmerksam, dafs man die Strahlung der Wärmequelle und der Hülle als gegenseitig betrachten und daher dem Ausdruck eine entsprechende Form geben müsse. Dieser Anforderung genügt aber auch der unserige; schreibt man nämlich:

$$v=w-w'=\mu\alpha^t\varkappa\beta^\vartheta t-\varkappa\beta^\vartheta\mu\alpha^t\vartheta$$

so ist $\mu\alpha^t$ das mit der Temperatur zunehmende Emissions- oder respective Absorptions-Vermögen der Wärmequelle; ebenso hat $\varkappa\beta^\vartheta$ dieselbe Bedeutung für die Hülle; es drückt also w die Wärmemenge aus, welche von der Kugel zur Hülle, w' die Wärmemenge, welche von der Hülle zur Kugel übergeht. In unserem Fall, wo die Innenfläche der Hülle berufst ist, mufs $\varkappa$ nahe gleich Eins seyn; nach der Formel würde auch das Emissions- und Absorptions-Vermögen des Kiehnrufses mit der Temperatur veränderlich seyn.

Die Aufgabe wird verwickelter für den Fall, wo der Zwischenraum zwischen Wärmequelle und Hülle mit atmosphärischer Luft oder irgend einem Gase unter dem Druck p erfüllt ist. Ich habe mich, um zur Aufstellung einer Formel zu gelangen, genau an die Versuchsresultate angeschlossen, will jedoch den eingeschlagenen Weg nur kurz andeuten. Man mufs zunächst die beiden Theile gesondert betrachten. Nach dem früheren ist:

$$\frac{V}{t-\vartheta}=\frac{v+v'}{t-\vartheta}=\Phi(p)\alpha^t\beta^\vartheta+f(p,\ \vartheta).$$

Aus den Dulong'schen Versuchen mit veränderlichem t, constantem p und ϑ, konnte ich, da mir α und β aus den Beobachtungen im luftleeren Raum bekannt waren:

$$\Phi(p_1),\ \Phi(p_2),\ \Phi(p_3)\ \text{etc.}$$

bestimmen; darnach kannte ich also den Emissions-Coëfficienten M, einer Glasoberfläche in Luft und Gasen verschiedener Spannung. Es ergab sich folgendes Gesetz:

Ist der Coëfficient beim Druck $P=A$
beim Druck 2 $P=A+a$
so wird er beim Druck $2^2\,P=A+a+2^\varepsilon a$
beim Druck $2^3\,P=A+a+2^\varepsilon a+2^{2\varepsilon}a$
beim Druck $2^4\,P=A+a+2^\varepsilon a+2^{2\varepsilon}a+2^{3\varepsilon}a$.

(Soweit gehen Dulong's Versuche, nämlich von $p=45^{mm}$ bis $p=720^{mm}$) also allgemeiner beim Druck $2^n P$:

$$M=A+a+2^\varepsilon a+2^{2\varepsilon}a+\ldots.+2^{(n-1)\varepsilon}.a$$

oder:

$$M=A+a\left(\frac{2^{n\cdot\varepsilon}-1}{2^\varepsilon\ -1}\right).$$

Setzt man nun $P=45$, so wird für den Druck $p=2^n P=2^n.45$ der Emissions-Coëfficient,

$$M=A+a\left\{\frac{\left(\frac{p}{45}\right)^\varepsilon-1}{2^\varepsilon-1}\right\}\text{da } 2^n=\frac{p}{45}$$

Bei Bestimmung der Constanten A und a bin ich folgendermafsen verfahren: für $p=45$ wird $M=A$, A ergiebt sich also aus den Beobachtungen Dulong's bei 45^{mm} Druck. Für $p=0$ wird:

$$M=A-\frac{a}{2^\varepsilon-1}=m$$

bei Versuchen im luftleeren Raum.

(Die Werthe dieser beiden Constanten werde ich später mittheilen.) Man kann daher die Formel auch schreiben:

$$M=\Phi(p)=m-a\frac{\left(\frac{p}{45}\right)}{2^\varepsilon-1}.$$

Lassen wir einstweilen s unbestimmt und gehen zunächst zur Betrachtung des Gliedes v' über. Wir wissen aus den Versuchen Graham's über Gasdiffusion, dafs die Beweglichkeit eines Gases umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel aus seinem specifischen Gewicht, d; die Vermuthung liegt nahe, dafs auch v' in gleicher Weise vom spec. Gew. abhängig sey. Diefs bestätigt sich durch die Erfahrung; es findet sich nämlich aus Dulong's Versuchen:

$$v' = \frac{c}{\sqrt{d}} \varphi(\vartheta, p).$$

Die Form, nach welcher $\varphi(\vartheta, p)$ von ϑ und p abhängt, konnte nur aus den Beobachtungen abgeleitet werden, da man theoretisch nur weifs, dafs v', in so fern es von dem Ausdehnungs-Coëfficienten des Gases abhängt, mit p wachsen, dagegen mit zunehmendem ϑ abnehmen mufs. Es ergab sich, dafs:

$$v' = \frac{c}{\sqrt{d}} (1 - k\vartheta) \left(\frac{p}{45}\right)^s$$

worin k und s für die verschiedenen Gase verschiedene Werthe erhalten, wie sogleich näher gezeigt werden soll. In dem kleinen Temperaturintervall, auf welches sich die meisten Versuche Dulong's beschränken, konnte c constant gesetzt werden. Der Werth desselben wird indefs, in Folge der Veränderlichkeit der Wärmecapacität der Körper wahrscheinlich mit t steigen. Stellen wir nun die einzelnen Resultate unserer Betrachtung zusammen, so ergiebt sich der totale Wärmeverlust in der Zeiteinheit:

$$V = v + v' = (t - \vartheta) \left\{ \frac{\left(m + a \left(\frac{p}{45}\right)^s\right)}{2^s - 1} \alpha^t \beta^\vartheta + \frac{c}{\sqrt{d}} (1 - k\vartheta) \left(\frac{p}{45}\right)^s \right\},$$

in welcher Formel die Wärmeverluste durch Strahlung und Gasbewegung gesondert erscheinen. Dafür kann man auch schreiben:

$$V = (t - \vartheta) \left\{ m \alpha^t \beta^\vartheta + \left(\frac{p}{45}\right)^s \left(\frac{a \alpha^t \beta^\vartheta}{2^s - 1} + \frac{c}{\sqrt{d}} (1 - k\vartheta) \right) \right\}.$$

Diese Formel geht über für $p = 0$, also für die Wärmeabgabe im luftleerem Raume in:

$$V = (t - \vartheta) m \alpha^t \beta^\vartheta,$$

darin ist $\alpha = 1{,}0044$ $\quad l:\alpha = 0{,}00191113$

$\beta = 1{,}00318$ $\quad l:\beta = 0{,}0013772$

m für Glas $= 0{,}01518$

m für Silber $= 0{,}002665$.

Man sieht ohne Weiteres den wahren Zusammenhang mit dem Newton'schen Erkaltungsgesetz, aufserdem erkennt man leicht in welcher Art meine Formel mit der Dulong'schen übereinstimmt, namentlich dafs der Exponent ε, der von ihm mit c bezeichnete ist. Darnach wird also als mittler Werth aus den Versuchen:

für atmosphärische Luft $\varepsilon = 0{,}45$
für Wasserstoff $\varepsilon = 0{,}38$
für ölbildendes Gas $\varepsilon = 0{,}501$
für Kohlensäure $\varepsilon = 0{,}517$.

Für atmosphärische Luft und Wasserstoff habe ich diese Werthe von ε bei meiner Rechnung angewendet, für Kohlensäure und ölbildendes Gas dagegen $\varepsilon = 0{,}5$ gesetzt, weil ich die Berechnung für diese, welche mir als Ausgangspunkt dienten, anstellte, ehe ich den vollständigen Zusammenhang der Formel übersehen konnte. Der Emissionscoëfficient für Glas bei 45^{mm} Druck ist:

in atmosphärischer Luft $A = 0{,}01666$
in Wasserstoff $A = 0{,}02142$
in Kohlensäure $A = 0{,}01636$
in ölbildendem Gase $A = 0{,}01715$,

daher aus der Formel:

$$A - \frac{a}{2^\varepsilon - 1} = m = 0{,}01518.$$

Für atmosphärische Luft $a = 0{,}000532$, für Wasserstoff $a = 0{,}001878$, für Kohlensäure $a = 0{,}000550$, für ölbildendes Gas $a = 0{,}00080$.

Die a für Kohlensäure und ölbildendes Gas sind, unter der Voraussetzung $\varepsilon = 0{,}5$, aus den Versuchen bestimmt, daher ergiebt sich aus der Formel $m = A - \frac{a}{2^{0,5} - 1}$ für Kohlensäure $m = 0{,}01503$, ebenso für ölbildendes Gas $m = 0{,}01524$

statt 0,01518. Diese unbedeutenden Unterschiede hätten durch Abänderung des Exponenten beseitigt werden können, da indefs eine jede Modification der Constanten zu einer Wiederholung der ganzen weitläufigen Rechnung nöthigt, so bin ich einstweilen von dieser Berichtigung abgestanden.

Das Ergebnifs der Dulong'schen Versuche würde sich also nach meiner Darstellungsweise im Folgenden kurz zusammenfassen lassen: Der Wärmeverlust, welchen ein erhitzter Körper in einem gasförmigen Medium erleidet, ist ein doppelter, einmal durch Strahlung, sodann in Folge der Bewegung des Mediums. Der Verlust durch Strahlung ist proportional der Temperaturdifferenz $(t-\vartheta)$ und dem Emissionscoëfficienten (M), letzterer aber nicht wie Newton annahm, constant, sondern eine Function der Temperatur t, und des Druckes p, und zwar ist M mit t durch das Gesetz einer logarithmischen, mit p durch das Gesetz einer parabolischen Curve verbunden; letztere wird für Kohlensäure und ölbildendes Gas sehr nahe zu einer gemeinen Parabel. (Auf die von den Hüllen zurückgestrahlte Wärme ist hierbei zur Vereinfachung des Ausdrucks keine Rücksicht genommen.) Die Gröfse ε, von welcher die Ordnung der Parabel abhängt, ist für verschiedene Gase verschhieden und zwar folgt sie, wie es scheint, dem Grade ihrer Condensirbarkeit, wenigstens sind die Gase in der Reihenfolge der zugehörigen Werthe von ε durch Wasser absorbirbar. Darnach gehört also einem Gase ein um so kleineres ε an, je näher dasselbe, wie z. B. der Wasserstoff, dem ideellen Gaszustande ist. Hierdurch wird wahrscheinlich, dafs ε auch für dasselbe Gas nicht constant bleiben, sondern mit abnehmendem Druck allmälig kleiner werden wird.

Nachdem ich so die aufgestellte Formel zur Berechnung der Dulong'schen Versuche benutzt hatte, versuchte ich dieselbe auch auf die Untersuchungen der HH. De la Provostaye und Desains anzuwenden [1]). Auch für diese

1) *Ann. de chimie et de phys. Ser. III.* 16. *p.* 337.

diese ergab sich meist eine gute Annäherung; indefs war leicht zu erkennen, dafs diese Annäherung erreicht wurde durch Aufsuchung von Mittelwerthen, dafs aber die Formel selbst das Gesetz des Vorgangs noch nicht in seiner Vollständigkeit aussprach. Aus den Beobachtungen der genannten Physiker ergiebt sich nämlich, in Folge ihrer gröfseren Ausdehnung in Beziehung auf Druck und Temperaturveränderung, Nachstehendes:

Die Gröfse c ist nicht constant, sondern eine Function der Temperatur; diefs war auch in den Dulong'schen Resultaten zu erkennen; indefs weniger entschieden, da c absteigend bis 100° oder 80° Temperaturüberschufs fast constant bleibt, erst von da ab immer schneller sich vermindert. Die Dulong'schen Versuche gehen aber gewöhnlich nur bis $t - \vartheta = 60°$. Sie bei dieser Function aufzufinden ist mir nicht gelungen.

Ferner erhellt aus den Versuchen von De la Provostaye und Desains, dafs die Gröfse M aus der Formel $V = M\alpha^t \beta^\vartheta (t - \vartheta) + v'$ mit $\alpha = 1{,}0044$ berechnet, für Glas constant bleibt, für Silber und Gold mit abnehmendem t zunimmt. Nach der Ansicht der Genannten, welche sich an die Dulong'schen Formel anschliefst, wäre hiernach das Emissionsvermögen des Glases in allen Temperaturen constant, nähme dagegen bei Silber und Gold ab mit zunehmender Temperatur; nach meiner Formel würde man annehmen können, dafs nur die Wurzelgröfse α, von welcher der Gang der Zunahme des Emissionsvermögens mit der Temperatur abhängt, beim Silber und Gold mit abnehmender Temperatur veränderlich wäre, beim Glase aber constant, nämlich für alle Temperaturen $= 1{,}0044$ bliebe. Aus einem Versuche der HH. De la Provostaye und Desains würde sich auch eine geringe Abnahme von α für Glas mit abnehmender Temperatur ergeben. Die Annahme, dafs das Ausstrahlungsvermögen des Silbers und Goldes mit wachsender Temperatur abnehme, wird übrigens durchaus unwahrscheinlich durch die schon erwähnten Beobachtungen von De la Provostaye und Desains,

nach welchen das Reflexionsvermögen beider Metalle mit wachsender Temperatur der Wärmequelle abnimmt, mithin ihr Absorptions- und Emissionsvermögen gröfser wird für Wärmestrahlen höherer Temperatur. Für Platin finden die genannten Physiker das Absorptionsvermögen gegen Wärmestrahlen einer Quelle von $400^{\circ} = 0{,}105$ (*Ann. de Ch. et de Ph.* 30, 442), aber gegen Wärmestrahlen des glühenden Platins, wo c gleich 900°, $= 0{,}20$ (*Comptes. rend.* 32, 90). Setzt man $M\alpha^{400} = 0{,}105$, so wäre für $l:\alpha = 0{,}00191113$ $: M\alpha^{900} = 0{,}948 = 0{,}105\,\alpha^{500}$. Der viel kleinere beobachtete Werth weist darauf hin, dafs α für Platin mit zunehmender Temperatur abnimmt, ebenso wie wir diefs für Gold und Silber anzunehmen genöthigt waren. Die Ursache hiervon könnte man in der Veränderung suchen, welche das Platin seinen physikalischen Eigenschaften nach durch die Temperaturerhöhung erleidet, wenn nicht Hr. De la Provostaye gefunden zu haben versicherte, dafs glühendes Platin und solches von mittler Temperatur auffallende Wärmestrahlen gleicher Brechbarkeit in gleicher Weise reflectirten.

Endlich wird noch durch diese Untersuchungen bestätigt, was früher schon als Vermuthung ausgesprochen wurde, dafs ε mit p und zwar im Allgemeinen mit abnehmendem p abnehmend veränderlich ist. Nach welchem Gesetz p und ε mit einander verbunden sind, läfst sich aus den mitgetheilten Versuchen nicht ermitteln; es ergiebt sich aber, dafs die Form dieses Gesetzes von den Dimensionen der Hülle abhängig ist, und zwar scheint ε um so schneller mit p abzunehmen, je kleiner die Hülle ist. Aus dieser Abhängigkeit des ε von p können verschiedene Eigenthümlichkeiten abgeleitet werden, welche die HH. De la Provostaye und Dessains bei dem Vorgang der Abkühlung in Hüllen wahrgenommen haben. Nach dem Früheren ist nämlich:

$$V = v + v' = \left[m\alpha^{t}\beta^{\vartheta} + \left(\frac{p}{45}\right)^{\varepsilon} \left\{ \frac{a\alpha^{t}\beta^{\vartheta}}{2^{\varepsilon} - 1} + b \right\} \right] (t - \vartheta)$$

oder kürzer:

$$V=(t-\vartheta)\left[v+\left(\frac{p}{k}\right)^{\varepsilon}\left\{\frac{n}{2^{\varepsilon}-1}+b\right\}\right]$$

worin $\varepsilon=f(p)$, dagegen k, v, n und b von p unabhängig sind. Durch Differentiation nach p erhält man:

$$\frac{dV}{dp}=(t-\vartheta)p^{\varepsilon}\left\{l:p\left(\frac{\frac{n}{2^{\varepsilon}-1}+b}{k^{\varepsilon}}\right)+\frac{d\left(\frac{\frac{n}{2^{\varepsilon}-1}+b}{k^{\varepsilon}}\right)}{dp}\right\}$$

$$=(t-\vartheta)p^{\varepsilon}\left(M+\frac{dN}{dp}\right).$$

So lange $M+\frac{dN}{dp}$ positiv ist, wird die Abkühlungs-Geschwindigkeit mit p abnehmen; wenn aber für ein gewisses Intervall der Werthe von p, etwa von p' bis p'', die aus der Gleichung $\varepsilon=f(p)$ entnommenen zusammengehörigen Werthe von p, ε und $\frac{d\varepsilon}{dp}$ den Ausdruck: $M+\frac{dN}{dp}$ gleich 0 oder doch sehr klein machen, so wird innerhalb dieses Intervalls V mit Veränderung des Drucks sich gar nicht oder doch sehr wenig verändern. Die Lage und Ausdehnung des Intervalls, innerhalb dessen die zusammengehörigen p und ε der genannten Bedingung entsprechen, ist offenbar abhängig von der Form der Gleichung: $\varepsilon=f(p)$ und also mit dieser von den Dimensionen der Hülle.

Wenn endlich der Ausdruck $M+\frac{dN}{dp}$ negativ wird, so nimmt die Abkühlungsgeschwindigkeit mit abnehmendem Druck zu.

Differenzirt man obige Gleichung nach ε, indem man p als constant betrachtet, so erhält man:

$$\frac{dV}{d\varepsilon}=(t-\vartheta)\left(\frac{p}{k}\right)^{\varepsilon}\left\{l:\left(\frac{p}{k}\right)\left(\frac{n}{2^{\varepsilon}-1}+b\right)-\frac{n\,l:2.2^{\varepsilon}}{(2^{\varepsilon}-1)^{2}}\right\}.$$

Wenn der Ausdruck innerhalb der Parenthese negativ ist, was immer der Fall seyn wird für $p<k$, so nimmt die Abkühlungsgeschwindigkeit mit zunehmendem ε ab, d. h. sie wird kleiner seyn, *caeteris paribus*, in derjenigen Hülle, in welcher zu gleichem p das gröſsere ε gehört. Alle diese Deductionen aus unserer Formel sind aber durch die Pro-

vostaye'schen Versuche bestätigt worden. Aus diesen ergiebt sich nämlich:

1. Unter grofsem Druck erkaltet eine Thermometerkugel etwas langsamer in der kleineren, als in der gröfseren Hülle. Unter geringem Druck geht die Abkühlung bedeutend schneller von statten in der kleineren Hülle — wahrscheinlich also weil in letzterer ε schneller mit p abnimmt (*Ann. de Ch. et ph. Ser. III.* 16, 383).

2. Bei Verminderung des Drucks gelangt man, wenn die Hülle mit atmosphärischer Luft gefüllt ist, an eine Periode, während welcher eine fernere Druckabnahme keinen Einflufs mehr auf die Veränderung von V hat. Diese Periode liegt bei weiteren Hüllen viel tiefer, und ist von viel geringerem Umfang, als bei Hüllen von kleineren Dimensionen (l. c. p. 384).

3. Wenn man in einer Hülle, die mit Kohlensäure oder Stickstoffoxydul gefüllt ist, den Druck vermindert, so gelangt man zuletzt an eine Gränze, von welcher ab die Druckabnahme eine Vermehrung der Abkühlungs-Geschwindigkeit zur Folge hat. (*Ann. de Ch. et Ph. Ser. III,* 22, p. 363 u. 365).

Obwohl nun die neue Formel keine Auskunft darüber zu geben vermag, in welcher Weise ε mit p abnimmt, ebenso wenig als sie die Unabhängigkeit des c und des α von t in einer bestimmten Form auszusprechen unternimmt, so hat sie doch wenigstens den Vorzug vor der älteren, ersichtlich zu machen, in welchen Verhältnissen die Anomalien, die sich bei den Untersuchungen der französischen Physiker herausgestellt haben, ihren Grund haben können.

Um nicht mit zu vielen Zahlen zu belästigen, füge ich diesen kurzen Bemerkungen nur eine Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Resultate nach Dulong für den luftleeren, mit Luft und mit Kohlensäure erfüllten Raum bei, kann aber versichern, dafs für Wasserstoff und ölbildendes Gas die Uebereinstimmung eben so gut ist. Die Mittheilung der Berechnung für letztere, so wie für die De la Provostaye'schen Versuche, wird an einer anderen Stelle erfolgen.

Dulong's Versuche mit versilberter Kugel. *Ann. de Ch. et Phys. VII,* 256 *u.* 339.

	Im luftleeren Raume.				In Luft.	
	$\vartheta=20$.		$\vartheta=80$.		$\vartheta=20$; $p=720^{mm}$.	
$(t-\vartheta)$	Beob.	Berechn.	Beob.	Berechn.	Beob.	Berechn.
280	3°,05	2°,98				
260	2 ,59	2 ,53				
240	2 ,18	2 ,14	3°,40	3°,37		
220	1 ,83	1 ,80	2 ,87	2 ,83		
200	1 ,53	1 ,50	2 ,35	2 ,35	6°,93	6°,96
180	1 ,26	1 ,23	1 ,92	1 ,94	6 ,02	5 ,98
160	1 ,02	1 ,00	1 ,56	1 ,58	5 ,19	5 ,09
140	0 ,81	0 ,80	1 ,27	1 ,27	4 ,32	4 ,26
120	0 ,62	0 ,63	0 ,99	0 ,99	3 ,50	3 ,51
100	0 ,47	0 ,48	0 ,75	0 ,76	2 ,80	2 ,81
80	0 ,34	0 ,35	0 ,56	0 ,55		
60	0 ,24	0 ,25				
40	0 ,15	0 ,15				
20	0 ,07	0 ,07				

Im luftleeren Raume berechnet nach der Formel:

$$V=m\,\alpha^t\beta^\vartheta(t-\vartheta),\quad m=0{,}0026646$$
$$l:\alpha=0{,}00191113,\quad l:\beta=0{,}0013772.$$

In Luft nach der Formel:

$$V=[M\alpha^t\gamma^\vartheta+n](t-\vartheta)\quad \mathrm{M}=0{,}0067043,\ \alpha\ \text{u.}\ \gamma\ \text{u. s. w.}$$

Dulong's Versuche im luftleeren Raume, mit nackter Thermometerkugel.

Nach der Formel:

$$V=m\alpha^t\beta^\vartheta(t-\vartheta);\ m=0{,}01518;\ l m=0{,}1812505-2,\ \alpha\ \text{u.}\ \beta\ \text{u. s. w.}$$

	$\vartheta=0°$.		$\vartheta=20°$.		$\vartheta=40°$.		$\vartheta=60°$.		$\vartheta=80°$.	
$t-\vartheta$.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.
240°	10°,69	10°,47	12°,40	12°,19	14°,35	14°,18				
220	8,81	8,79	10,41	10,83	11,98	11,90				
200	7,40	7,32	8,58	8,52	10,01	9,91	11°,64	11°,53	13°,45	13°,41
180	6,10	6,03	7,04	7,02	8,20	8,17	9,55	9,50	11,05	11,06
160	4,89	4,91	5,67	5,71	6,61	6,65	7,68	7,73	8,95	8,99
140	3,88	3,93	4,57	4,58	5,32	5,33	6,14	6,20	7,19	7,21
120	3,02	3,09	3,56	3,59	4,15	4,18	4,84	4,86	5,64	5,66
100	2,30	2,36	2,74	2,74	3,16	3,19	3,68	3,7	4,29	4,32
80	1,74	1,73	1,99	2,01	2,30	2,34	2,73	2,72	3,18	3,16
60	»	»	1,40	1,38	1,62	1,62	1,88	1,87	2,17	2,17

Dulong's Versuche in atmosphärischer Luft.

$p = 720^{mm}$.

	$\vartheta = 20^\circ$.		$\vartheta = 40^\circ$.		$\vartheta = 60^\circ$.		$\vartheta = 80^\circ$.	
$(t-\vartheta)$	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.
200°	14,04°	14,10°	15,47°	15,55°				
180	11,76	11,82	12,90	12,99	14,34°	14,41°		
160	9,85	9,80	10,77	10,73	11,88	11,83	13,08°	13,23°
140	8,05	8,02	8,87	8,74	9,69	9,52	10,68	10,69
120	6,46	6,43	7,08	6,98	7,78	7,65	8,52	8,47
100	4,99	5,02	5,44	5,42	5,92	5,92	6,54	6,53
80	3,77	3,77	4,03	4,05	4,44	4,40	4,96	4,84
60	2,61	2,65	2,81	2,84	3,06	3,07	3,37	3,37
40	1,60	1,66						
20	0,71	0,79						

$p = 360^{mm}$.

$(t-\vartheta)$	$\vartheta = 20^\circ$ Beob.	Ber.	$\vartheta = 40^\circ$ Beob.	Ber.	$\vartheta = 60^\circ$ Beob.	Ber.	$\vartheta = 80^\circ$ Beob.	Ber.
200	12,57	12,59	14,11	14,03				
180	10,53	10,52	11,70	11,70	13,10	13,09		
160	8,71	8,70	9,60	9,63	10,72	10,75	12,02	12,09
140	7,16	7,09	7,89	7,92	8,76	8,70	9,85	9,75
120	5,68	5,67	6,31	6,13	6,98	6,90	7,79	7,71
100	4,41	4,41	4,78	4,82	5,35	5,32	6,02	5,93
80	3,29	3,29						
60	2,28	2,31						

$\vartheta = 20^\circ$.

	$p = 180^{mm}$.		$p = 90^{mm}$.		$p = 45^{mm}$.	
$(t-\vartheta.)$	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.
200°	11,51°	11,50°	10,76°	10,71°	10,15°	10,13°
180	9,62	9,60	8,91	8,90	8,38	8,40
160	7,89	7,90	7,30	7,32	6,88	6,89
140	6,45	6,42	5,94	5,92	5,56	5,57
120	5,13	5,11	4,71	4,71	4,40	4,41
100	3,95	3,96	3,62	3,64	3,37	3,40
80	2,96	2,95	2,70	2,70	2,52	2,52
60	2,03	2,06	1,86	1,88	1,73	1,74

Berechnet nach der Formel:

$$V = \left[\left[\left\{m + \frac{a\left(\frac{p}{45}\right)^{\varepsilon}}{2^{\varepsilon}-1}\right\}\alpha^t \beta^{\vartheta} + \frac{0{,}0059}{\sqrt{d}}\,(1-k^{\vartheta})\left(\frac{p}{45}\right)\right]\right] \times (t-\vartheta).$$

Darin für Luft: $m = 0{,}01518$, $a = 0{,}000532$, $k = 0{,}01695$, $\varepsilon = 0{,}45$,

$$\frac{1}{\sqrt{d}} = 1.$$

Dulong's Versuche in Kohlensäure.

$p = 720^{mm}$.

	$\vartheta = 20^\circ$.		$\vartheta = 40^\circ$.		$\vartheta = 60^\circ$.		$\vartheta = 80^\circ$.	
$(t-\vartheta)$	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.
200°	13°,81	13°,82	15°,18	15°,32				
180	11,58	11,57	12,83	12,79	14°,07	14°,25		
160	9,72	9,58	10,67	10,54	11,65	11,71	13°,05	13°,12
140	7,93	7,82	8,71	8,57	9,48	9,49	10,62	10,59
120	6,38	6,25	6,95	6,83	7,63	7,53	8,47	8,38
100	4,94	4,88	5,34	5,30	5,89	5,82	6,49	6,45
80	3,69	3,65						
60	2,56	2,56						

$\vartheta = 20^\circ$.

	$p = 360^{mm}$.		$p = 180^{mm}$.		$p = 90^{mm}$.		$p = 45^{mm}$.	
$(t-\vartheta)$	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.
200°	12°,20	12°,22	11°,12	11°,13	10°,35	10°,33	9°,81	9°,78
180	10,23	10,20	9,26	9,26	8,57	8,58	8,10	8,11
160	8,48	8,41	7,65	7,62	7,05	7,04	6,63	6,64
140	6,92	6,85	6,19	6,18	5,71	5,69	5,34	5,36
120	5,53	5,46	4,92	4,91	4,51	4,50	4,23	4,23
100	4,27	4,23	3,80	3,80	3,48	3,48	3,24	3,26
80	3,17	3,16	2,82	2,82	2,57	2,58	2,40	2,41
60	2,20	2,21	1,95	1,97	1,78	1,79	1,66	1,67

In obiger Formel für Kohlensäure:

$$m = 0{,}01503,$$
$$a = 0{,}000550,$$
$$k = 0{,}01875,$$
$$\varepsilon = 0{,}5,$$
$$\frac{1}{\sqrt{d}} = 0{,}81.$$

XI. *Versuche über den sogenannten Sphäroidalzustand des Wassers;*
von Dr. P. J. van Kerkhoff,

Professor der Chemie und Physik am Königl. Athenaeum zu Maestricht.

Seitdem Hr. Schnaufs in diesen Ann. Bd. 79, S. 432 seine Beobachtungen über die eigenthümlichen Formen des Tropfens beim Leidenfrost'schen Phänomen mitgetheilt hat, scheint man sich nicht weiter damit beschäftigt zu haben. Wenigstens ist es mir nicht geglückt aufser der Reclamation des Hrn. Böttger [1]) irgend nähere Beobachtungen oder Versuche aufzufinden, denn diejenigen des Hrn. Buff [2]) beziehen sich auf ein ganz verschiedenes Studium des Leidenfrost'schen Versuchs.

Bei Wiederholung der oben erwähnten Versuche war mir schon gleich eine Erscheinung auffallend, von der weder durch Hrn. Schnaufs, noch, so weit mir bekannt, durch irgend einen anderen Physiker Erwähnung geschehen. Ich fand nämlich, dafs unter gewissen Umständen der Tropfen, statt die Sternform anzunehmen, seine kreisförmige Gestalt behielt, aber in seiner Mitte erschüttert wurde, während gröfsere Dampfblasen ihn durchbrachen, und dadurch ein Menge gröfserer oder kleinerer Tropfen aufwärts geworfen wurde. Das abgeplattete Sphäroid bot, so zu sagen, die Gestalt eines mikroskopischen Vulkans dar; bei ganz unverändertem Rande schwoll der Tropfen in horizontaler Dimension etwas an und wurde plötzlich von einer oder mehreren auf einander folgenden Dampfblasen durchbrochen, die entweder einen Wasserstrahl oder viele einzelne Tropfen bis zu einer relativ beträchtlichen Höhe heraufschleuderten.

Die Erscheinung schien mir wichtig genug, um die näheren Umstände kennen zu lernen, von denen sie abhängig

1) Annalen Bd. 81, S. 320.

2) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 77, S. 1. [Auch Emsmann (Ann. Bd. 82, S. 510) spricht nur von einem Wallen. *P.*]

ist. Was ich durch Versuche darüber erfahren, und was ich als Folgen daraus abzuleiten mich für berechtigt halte, theile ich in der vorliegenden Notiz mit.

Vorher habe ich jedoch noch zu bemerken, dafs dieses Aufspritzen bei dem freiliegenden Sphäroid sich nur ausnahmsweise äufsert, wenn ein Platindraht sich in seiner Mitte befindet, und daher gar nicht mit der unbedeutenden Dampfbildung zu verwechseln ist, die bei dem Versuch mit dem eingetauchten Draht bisweilen stattfindet, und worauf die folgende Stelle im Aufsatze des Hrn. Schnaufs Beziehung hat.

»Nachdem diefs geschehen (nämlich der Tropfen in Ruhe gebracht ist), so bemerkt man bald um den Draht oder den Glasstab herum auf dem Tropfen sich concentrische Kreise bilden, wobei ein eigenthümliches Summen durch das Gefühl in der Hand oder durchs Gehör wahrgenommen wird; dabei steigen kleinere oder gröfsere Blasen in der Mitte des Wasserdampfes (soll wohl heifsen Wassertropfens) in die Höhe. Zieht man jetzt den Platindraht langsam in senkrechter Richtung heraus, so geräth plötzlich der ganze Tropfen in eine hüpfende Bewegung, gleichsam in das heftigste Tanzen, wobei er die schönsten Formen annimmt und sich mehr oder weniger langsam um seinen Mittelpunkt dreht«.

Meine ersten Versuche bezogen sich auf die Hervorbringung der stern- oder rosettenförmigen Figuren in gröfserem Maafsstabe, als die von Hrn. Schnaufs abgebildeten; und bald fand ich, dafs bei gröfseren Tropfen (gewöhnlich von 4 bis 6 Centimetern) der eingetauchte Stift zur Hervorbringung der sternförmigen Gestalt nicht nothwendig war, sondern dafs jene ohne Hülfe desselben eben so leicht hervorgebracht wurde. Die Zahl der Hervorragung des Randes (ich werde sie nur schlechtweg Wellen nennen) vergröfserte sich alsdann sehr, nahm dagegen in der Regel beim Kleinerwerden des Sphäroids ab, erfuhr aber auch öfters abwechselnde Vermehrungen und Verringerungen. Wie schon frühere Beobachter bemerkt ha-

ben, ist dabei auf der Oberfläche des schwingenden Tropfens ein System radialer Wellen zu bemerken, deren Zahl mit den seitlichen Hervorragungen entweder übereinstimmt oder ein Multiplum davon zu seyn scheint. Ein im Wasser vertheilter pulverförmiger Körper erleichtert bedeutend die Beobachtung dieser oberen Wellen.

Erblickt man sie nicht als excentrisch strahlende, sondern als concentrische Wellen, dann erscheint in der Mehrzahl Fälle, und bei kleineren Tropfen immer, der äufsere Rand nicht mehr gefurcht, sondern kreisförmig glatt. Ausnahmsweise sind allein bei sehr grofsen Tropfen, in der Mitte, concentrische Wellen wahrzunehmen, die nach Aufsen in radiale übergehen, wobei in Uebereinstimmung mit denselben der Rand die Sternform darbietet.

Wie Hr. Schnaufs schon mitgetheilt, ist der sternförmige Tropfen gewöhnlich in drehender Bewegung begriffen, sey es rechts oder links, doch geling es, mit einiger Uebung, denselben während einiger Augenblicke in ruhenden Zustand zu versetzen. Auf welche Art man diefs bewerkstelligt, werden wir weiter unten sehen.

In diesem ruhenden Zustand fordert die Sternform nicht einmal die Beleuchtung des elektrischen Funkens; es genügt, um sich zu überzeugen, dafs der Stern, dessen Hervorragungen zu zahlreich sind, um mit dem blofsen Auge gezählt zu werden, beim instantanen Anblick nur die Hälfte dieser Hervorragungen zeigt, die geschlossenen Augen während möglich kurzer Zeit zu öffnen und sogleich wieder zu schliefsen.

Dieses Mittel zur Beobachtung wurde mir von dem Hrn. Dr. Steyn-Parvé mitgetheilt.

Die Sternform (mit diesem kurzen Namen werde ich die von Hrn. Schnaufs beobachtete bezeichnen, und der anderen vulkanartigen Erscheinung den Namen Eruptionsform geben) entsteht am leichtesten, wenn man zu dem Sphäroid eine neue Quantität Wasser in der Richtung zum Mittelpunkt hinzufliefsen läfst.

Einen besonderen Vortheil bei allen diesen Versuchen

gewährt die Anwendung von heifsem, beinahe kochendem Wasser.

Bringt man mittelst einer Spritzflasche einige Tropfen in tangentialer Richtung zu dem kreisförmigen oder sternförmigen Tropfen, so fängt er an zu rotiren. War nun seine Form die eines Sternes, so bleibt dieselbe anfangs bestehen, doch durch die veranlafste Rotation erscheinen die Wellen nicht mehr als stehende, sondern als fortlaufende. Bei fortgesetzter schneller werdenden Rotation dehnen sich die Wellen in der Breite aus und werden undeutlicher; bei noch rascherer Rotation verschwinden sie ganz, und das Phänomen des Aufspritzens, veranlafst durch grofse Blasen, die sich in der Mitte des Tropfens von unten auf erheben, tritt hervor.

Dieses Durchbrechen von Dampf ist, wie natürlich, von einem Aufschwellen des Tropfens in horizontaler Dimension begleitet.

Da das Zufügen des Wassers zum sphäroidalen Tropfen mit gröfserer oder geringerer Heftigkeit geschehen kann, so hat man es ziemlich in seiner Gewalt, die Eruptionsform rasch oder langsam entstehen zu lassen. Am besten ist es, aus einer engröhrigen Spritzflasche mit einiger Gewalt einen feinen Wasserstrahl gegen die innere Wand der Platinschale anströmen zu lassen; der Strahl vertheilt sich in Tröpfchen, die in immer kleiner werdenden Windungen um das Sphäroid herumkreisen, bis sie es endlich mit der ihnen noch übrigen Tangentialgeschwindigkeit erreichen und ihm ihre eigene Bewegung mittheilen.

Während die Dampfentwicklung und das Heraufschleudern kleiner Tröpfchen fortdauert, vermindert sich ohne neues Hinzuspritzen die Intensität der Rotation, und endlich erscheint von neuem die Sternform. Gröfsere Tropfen erhalten sich länger in Rotation, und bei diesen nimmt man bisweilen, nach dem endlichen Erscheinen der Sternform, die beiden Formen zu gleicher Zeit wahr; jedoch dauert diefs immer nur kurze Zeit. Bei diesem Entstehen der Sternform aus der Eruptionsform ist erstere gewöhnlich

etwas unregelmäfsig und unruhig, und scheint anfangs aus einer gröfseren Anzahl Wellen zu bestehen, als später, wenn sich der Stern ganz ausgebildet und ruhig darbietet.

Ebenso wie die Eruptionsform aus der Sternform durch tangentiales Hinzuspritzen entsteht, so wird auch erstere zur letzteren hinübergeführt durch Hinzupritzen in entgegengesetzter Richtung. Man kann also beide Formen nach Belieben in einander überführen.

Das Aufwallen in der Mitte des Tropfens ist nicht mit eigentlichem Kochen zu verwechseln; es ist unabhängig von der Stelle der Platinschale und kommt sowohl an verschiedenen Stellen beim hin- und herschwebenden Tropfen, als an derselben Stelle beim ruhenden zum Vorschein; dagegen findet es immer in der Mitte des Sphäroides statt, und nur ausnahmsweise, besonders wenn die Gestalt keine rein kreisförmige ist, bricht der Dampf wohl an einer anderen Stelle aus, welche alsdann der Mittelpunkt der Rotation ist.

Gröfsere Tropfen (von 4 bis 6 Centimeter Durchmesser) bringen das Phänomen in ausgezeichneter Schönheit hervor. Nicht selten werden dann kleinere Tropfen durch den hervorbrechenden Dampf bis zu einer Höhe von 10 bis 12 Centimeter heraufgeschleudert.

Um jedoch den rotirenden Tropfen andere als kreisförmige Gestalten zu geben, ist es vortheilhaft, einen dünnen Platindraht in verticaler Richtung bis nahe auf den Boden der Platinschale hineinzuhalten, ehe man Wasser hineinbringt.

Je nachdem man nun in gewissen Richtungen hinzuspritzt, kann der Tropfen verschiedene Gestalten bekommen. Am leichtesten bildet sich eine Conchyliengestalt, die auch ohne Platindraht hervorgebracht wird; sie hat viele Aehnlichkeit mit der Seitengestalt der *Gryphaea arcuata* und dehnt sich bald mehr nach der Länge, bald mehr nach der Breite aus. Schwerer ist es, die Form eines runden Stabes mit abgerundeten Enden hervorzubringen. Diese letztere Form, auf geeignete Weise in noch schnellere Rotation

versetzt, vertheilt sich gewöhnlich in zwei ungefähr gleich grofse runde Tropfen, welche dann in derselben Richtung mit grofser Geschwindigkeit um den Platindraht herum rotiren, ohne ihn zu berühren. Nur selten glückt es, die letztere Erscheinung ohne Hülfe eines Drahtes als Axe hervor zu bringen.

Feines Kohlenpulver auf den schwebenden Tropfen gestreut, dringt zum Theil in denselben ein, bleibt aber gröfstentheils, wenn die Menge nicht zu sehr grofs ist, auf der oberen Fläche und sammelt sich dort, sobald die Sternform ausgebildet, in der Mitte als eine scharf gezeichnete runde Scheibe an. Bestand die Sternform schon vorher, so wird alles Pulver, auch im Falle, dafs man es absichtlich auf den gezahnten Rand des Sternes streut, augenblicklich nach dem Centrum fortgerissen und bildet dort eine Scheibe, deren Gröfse und Dicke von der aufgestreuten Quantität abhängig ist. Der gezahnte Rand des Sternes bleibt vollkommen klar und durchsichtig. Bei stark vermehrter Quantität des Kohlenpulvers kann der Tropfen, gleichgültig ob er die gewöhnliche Sphäroidalform, die Sternform oder die Eruptionsform besitzt, in seiner ganzen Masse schwärzlich werden. Doch in diesem Falle beobachtet man bei der Sternform noch sehr gut die glanzlose Scheibe in der Mitte der oberen Fläche, während die Ränder, obgleich undurchsichtig, ihren Glanz beibehalten haben. Ist endlich beim Kleinerwerden des Tropfens die Sternform verschwunden, dann bedeckt sich die ganze Oberfläche auch am Rande mit der glanzlosen Schicht.

Die Eruptionsform liefert andere Erscheinungen: es ist erstens klar, dafs die Scheibe in der oberen Mitte nicht mehr fortbestehen kann, und zweitens findet man bei genauerer Erforschung, vorzüglich aber, wenn die Rotation sehr schnell ist, dafs, über eine gewisse Gränze nach dem Rande hin das Pulver, statt nach der Mitte, nach dem Rande selbst hin gezogen wird. Deutlicher ist die Erscheinung bei gröberem Pulver.

Alle diese Erscheinungen wechseln bedeutend, sobald

man statt des Pulvers, Körner anwendet, die im Tropfen gleich zu Boden sinken. Diese sammeln sich bei anwesender Eruptionsform in der Mitte der untern, d. h. der dem glühenden Metalle nächsten Oberfläche. Ist dagegen die Sternform eingetreten, dann sind alle Körner aus der Mitte verschwunden und so ganz nach dem Rande hingeführt, dafs man sie beinahe gar nicht mehr an dessen schwingenden Hervorragungen entdeckt. So oft die Sternform in die Eruptionsform übergeht oder die letztere zur ersteren sich umgestaltet, sieht man die Körner sich in radialer Richtung bewegen. Gewöhnlicher Sand eignet sich recht gut zu dem Versuch.

Ich habe nun noch die Versuche zu erwähnen, die durch Eintauchung einer ziemlich weiten Glasröhre in den sphäroidalen Tropfen angestellt wurden. Ich bediente mich dazu zweier gewöhnlicher Reagenzcylinder, welche, umgestürtzt, in verticaler Richtung hineingebracht wurden, ohne den Boden der Platinschale zu berühren.

Der erstere bildete eine Glocke, der andere, dessen Boden durchlöchert war, eine an beiden Enden offene Röhre. Im Anfange des Versuchs dehnt sich die Luft in der Glocke natürlich aus, so dafs seitlich um den unteren Rand herum Luftblasen entweichen; wenn aber die Temperatur stationär geworden, so hört diefs indefs auf. Es mag nun die frühere Form des Tropfens gewesen seyn wie sie wolle, so erblickt man aufserhalb der Glocke einen Stern mit starken Hervorragungen oder Wellen, während im Innerern der Glocke alles ruhig ist; es gelingt nicht mehr, selbst bei stark vermehrter Rotation, die Eruptionsform hervorzurufen.

Die offene Röhre bringt einen ganz verschiedenen Effect hervor. Obgleich ihre Gegenwart die schon bestehenden Formen weniger afficirt und sie durchgehends unverändert läfst, so giebt doch diese offene Röhre leichter zur Bildung der Eruptionsform Veranlassung und vernichtet meistens die Sternform, wenn diese nicht eine sehr grofse war.

Einen ziemlich hübschen Versuch stellt man noch auf die Art an, dafs man einen kleinen Trichter umgekehrt in die Platinschale stellt, einerlei ob das Wasser vorher oder nachher hineingebracht wurde. Es lassen sich dann deutlich zwei getrennte Tropfen wahrnehmen; derjenige im Innern des Trichters besitzt eine kreisförmige Gestalt und befindet sich in fortwährendem starken Aufwallen; der äufsere dagegen, von ringförmiger Gestalt, ist am Umfang stark gezackt, d. h. sternförmig.

Aus den verschiedenen mitgetheilten Versuchen darf man sich eine Ansicht über die beobachtete Erscheinungen bilden. Es geht nämlich mit unzweideutiger Gewifsheit daraus hervor:

1) dafs die reine Sphäroidalform nur stattfindet
   a) bei kleineren Tropfen im Zustande der Ruhe, oder
   b) bei etwas gröfseren, wenn sie fortwährend ihren Platz verändern;
2) dafs die stehende oder drehende Sternform am besten bei gröfseren Tropfen hervortritt, die an der nämlichen Stelle verharren und keiner Rotation um ihre Axe oder höchstens der geringst möglichen unterworfen sind;
3) dafs die Centrifugalkraft dieser Sternform bestimmt entgegenwirkt, und sogar eine ganz andere Erscheinung, nämlich das Aufwallen in der Mitte, was wir mit dem Namen Eruptionsform angedeutet haben, veranlafst;
4) dafs ein Druck in der Mitte der oberen Fläche, durch die eingetauchte Glocke verursacht, dieses Aufwallen hemmt und im Gegentheil eine Verstärkung der Wellen am Rande hat;
5) dafs eine Art Zug in der oberen Mitte (durch die obere Röhre hervorgebracht) den entgegengesetzten Erfolg hat, d. h. die Eruptionsform verstärkt und die Sternform schwächt und selbst vernichtet;
6) dafs die beiden Formen wohl gleichzeitig existiren bei sehr grofsen Tropfen und gemäfsigter Rotation;
7) dafs an der oberen Fläche der Sternform eine Bewe-

gung vom Umfang zum Centrum herrscht, an der unteren Fläche dagegen eine Bewegung vom Centrum zum Umfang;

8) dafs die Eruptionsform das Resultat von zwei den eben vermeldeten entgegengesetzten Bewegungen ist, nämlich einer Centrifugalbewegung an der oberen Fläche und einer Centripetalbewegung an der unteren Fläche des Tropfens;

9) dafs die Zahl der Hervorragungen oder Wellen bei der Sternform durch optische Täuschung doppelt so grofs erscheint, als sie wirklich ist.

Ich halte es für nicht zu gewagt, aus diesen festgestellten Thatsachen die folgende Ansicht über die Ursache der erwähnten Erscheinungen aufzustellen. Ich gehe dabei von dem Principe aus, welches auch durch anderweitige Experimente als fest begründet angenommen werden kann, dafs zwischen dem sogenannten sphäroidalen Tropfen und der glühenden Fläche sich eine Dampfschicht befindet.

So lange die untere Fläche des Tropfens keine bedeutende Ausdehnung hat, findet der langsam an diesen Stellen sich entwickelnde Dampf Gelegenheit, seitwärts auszuströmen, ohne eine bedeutende Spannung zu erreichen. Dasselbe geschieht auch noch, wenn der Tropfen gröfser ist und jeden Augenblick seine Lage auf der glühenden Metallfläche verändert. Sobald aber ein gröfserer Tropfen an derselben Stelle verweilt, kann der Dampf unter demselben eine höhere Spannung erreichen und fängt an, stofsweise auszuströmen, wodurch dann die Sternform gebildet wird. Im Einklange damit steht die schon von Hrn. Schnaufs beobachtete Vermehrung der Wellenzahl bei steigender Hitze.

Wenn nun der Tropfen noch mehr Ausdehnung erhält, vergröfsert sich die Dampf erzeugende untere Fläche im gröfseren Verhältnisse als der ringförmige Raum, wodurch er austreten kann, und alsdann entsteht in der Mitte die Eruptionsform, während an den Rändern noch die Sternform fortbesteht.

Durch

Durch die Centrifulgalkraft wird bei der Rotation des Tropfens seine Dicke in der Mitte geringer, am Rande dagegen gröfser; in diesem Falle steigt der Dampf leichter durch die Mitte herauf, die Eruptionsform bildet sich, und die im unteren Theile des Tropfens liegenden Körner werden mit nach dem Centrum fortgerissen.

Dieser Erklärung gemäfs würde aufser der vibrirenden Bewegung der einzelnen Theilchen des sphäroidalen Tropfens noch eine translatorische stattfinden, wenigstens bei den Theilchen der Gesammtoberfläche, denn dieselbe im Innern des Tropfens aufzufinden, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Maestricht, den 12. April 1851.

XII. *Das Problem des Winkelspiegels; von Dr. Adam Weifs in Ansbach.*

Der Aufsatz auf Seite 288 des 82. Bandes veranlafst mich zur Veröffentlichung nachstehender analytischen Lösung des genannten Problems, welches ich aus demselben Grunde wie Bertin zwar längst schon in den Lehrbüchern der Physik vermifste, aber dennoch wegen der Unwichtigkeit der Aufgabe selbst nicht veröffentlichte [1]).

MN und $M'N'$ stellen zwei ebene Spiegel senkrecht auf der Papierfläche, O ihre Axe und $MOM' = \varphi$ ihren Neigungswinkel vor. A ist ein leuchtender Punkt, A_0 ist sein Bild im Spiegel MN, dessen Ort, wie bekannt, dadurch gefunden wird, dafs man mit OA einen Kreisbogen zieht und $A_0M = AM = \alpha$ macht. Von A_0 entsteht im Spiegel

1) Nachdem schon der Brief an den Hrn. Herausgeber d. A. geschlossen war, erhielt ich heute zufällig erst das vierte Heft, in welchem Dr. Gallenkamp mit ganz derselben Einleitung und, so viel ich mich in der Eile überzeugte, zwar auf andere Weise, doch mit demselben Resultate gedachtes Problem beleuchtet.

$M'N'$ das Bild A_1, wobei $A_0M = A_1M'$; A_2 ist ein Bild Bild von A_1 im Spiegel MN, und so geht es fort bis endlich ein Bild auf den Bogen $N'N$ fällt, von welchen dann, weil es auf den Rückseiten beider Spiegel liegt, kein weiteres Bild mehr erzeugt wird.

Leicht ist demnach einzusehen

1. Bild A_0 ist im Spiegel MN und von M um α entfernt
2. » A_1 » » $M'N'$ » M' » $\varphi + \alpha$ »
3. » A_2 » » MN » M » $2\varphi + \alpha$ »

. . . .

Demnach

n^{tes} Bild A_{k-1} ist von seinem Spiegel um $(k-1)\varphi + \alpha$ entfernt u. s. w.

Das letzte Bild darf von seinem Spiegel nicht um π und um nicht weniger als um $\pi - \varphi$ entfernt seyn, damit es nicht auf $N'N$ falle; ist demnach das n^{te} Bild das letzte, so gelten folgende Bedingungen:

$$\left.\begin{array}{lcl} (n-1)\varphi + \alpha < \pi & \text{daraus} & n < \frac{\pi}{\varphi} - \frac{\alpha}{\varphi} + 1 \\ (n-1)\varphi + \alpha \geqq \pi - \varphi & & n \geqq \frac{\pi}{\varphi} - \frac{\alpha}{\varphi} \end{array}\right\} \ldots\ldots. \quad 1.$$

Es entsteht also ein ganzer Zug von Bildern hinter dem ersten, dessen Gliederzahl von dem Neigungswinkel der Spiegel und der Entfernung des Gegenstandes vom ersten Spiegel abhängt. Es entsteht aber von A auch im Spiegel $M'N'$ ein Bild A_1', von diesem in MN ein Bild A_2', u. s. f., somit ein ähnlicher Zug; die Zahl des letzteren sey n', so ist, weil α hier $= \varphi - \alpha$ ist, offenbar

$$\left.\begin{array}{l} n' < \frac{\pi}{\varphi} + \frac{\alpha}{\varphi} \\ n' \geqq \frac{\pi}{\varphi} + \frac{\alpha}{\varphi} - 1 \end{array}\right\} \ldots. \quad 2.$$

Im Ganzen giebt es also $n + n' = m$ Bilder, wobei für m die Bedingungen gelten

$$\left.\begin{array}{l} m < \frac{2\pi}{\varphi} + 1 \\ m \geqq \frac{2\pi}{\varphi} - 1 \end{array}\right\} \ldots. \quad 3.$$

Ehe wir zur Discussion unserer Bedingungsgleichungen übergehen, wollen wir untersuchen, ob und wann sich einige der entstehenden Bilder decken, und so gewissermafsen die Zahl der Bilder verringern.

Leicht ist einzusehen, dafs Bilder eines und desselben Zuges sich nicht decken. Bilder nicht desselben Zuges können sich nur dann decken, wenn sie nicht von demselben Spiegel herrühren, in welchem Falle ihre Orte auch nicht von demselben Spiegel, sondern von dem zugehörigen Spiegel aus gemessen werden. Machen nämlich diese zwei Entfernungen und die Entfernung der Spiegel zusammen gerade einen Kreisumfang aus, so decken sie sich; hierfür gilt also die Bedingung: wenn das n^{te} Bild des einen Zuges das k'^{te} des anderen decken soll

$$(k-1)\varphi+\alpha+(k'-1)\varphi+\varphi-\alpha+\varphi=2\pi$$

$$\text{hieraus } k+k'=\frac{2\pi}{\varphi},$$

da aber beide Bilder von dem Spiegel ihres Zuges herkommen müssen, so ist k mit k' gleichzeitig gerade oder ungerade, folglich ist $\frac{k+k'}{2}=\frac{\pi}{\varphi}$ d. h. es mufs φ in π aufgehen. Es decken sich demnach nur dann Bilder, wann φ in π aufgeht und da diejenigen, deren Ordnungszahlen k und k' als Summe die Anzahl der Bilder haben (nach 3), folglich nur die zwei letzten. —

Zur Untersuchung der Bedingungsgleichungen nehmen wir zwei Fälle besonders vor:

1) Es geht φ in 2π auf und es sey dann $\frac{2\pi}{\varphi}=p$, dann ist $m<p+1$ und $\overline{\overline{>}}\,p-1$, somit m entweder $=p$ oder $=p-1$, letzteres, wenn das Gleichheitszeichen in der Bedingung Geltung hat, was nur seyn kann, wenn es auch in der zweiten Bedingung für n und n' gilt; dort kann es aber nur gelten, wenn $\frac{\pi-\alpha}{\varphi}$ und $\frac{\pi+\alpha}{\varphi}$ ganze Zahlen sind, was nur möglich ist, wenn $\frac{\pi}{\varphi}$ nicht aufgeht, und da es dann nur den Rest $\frac{1}{2}$ lassen kann, weil φ ja in 2π aufgeht, wenn noch ferner $\frac{\alpha}{\varphi}$ ebenfalls $=\frac{1}{2}$ folglich $\alpha=\frac{\varphi}{2}$ ist.

Es ist somit, wenn φ in 2π aufgeht, die Anzahl der Bilder = dem Quotienten; wenn aber dieser Quotient eine gerade Zahl ist, so decken sich die beiden letzten Bilder, und wenn sie eine ungerade Zahl ist und dabei der Gegenstand in der Mitte steht, so giebt es ein Bild weniger.

2) Es geht φ in 2π (folglich auch in π) nicht auf, und es sey dann $\frac{\pi}{\varphi} = q + \frac{\beta}{\varphi}$, wo also q die ganze Zahl und β den Rest bedeutet, der bei der Division von φ in π herauskommt. Dann sind die beiden Bedingungsgleichungen:

$$n < q + 1 + \frac{\beta - \alpha}{\varphi} \qquad n' < q + \frac{\beta + \alpha}{\varphi}$$
$$\text{und}$$
$$n \overline{\overline{>}} q + \frac{\beta - \alpha}{\varphi} \qquad n' \overline{\overline{>}} q - 1 + \frac{\beta + \alpha}{\varphi}.$$

Hier ist nun sogleich zu bemerken: ist $\beta = \alpha$, so ist $n = q$; ist $\beta > \alpha$, so ist $n = q + 1$; und ist $\beta < \alpha$, so ist $n = q$; ist ferner $\beta + \alpha = \varphi$, so ist $n' = q$; ist $\beta + \alpha > \varphi$, so ist $n' = q + 1$; und ist $\beta + \alpha < \varphi$, so ist $n' = q$; somit gelten folgende Sätze:

1) Ist $\beta \overline{\overline{<}} \alpha$ und $\varphi - \alpha \overline{\overline{>}} \beta$, so ist die Zahl der Bilder $= 2q$
2) Ist $\beta > \alpha$ und $\varphi - \alpha \overline{\overline{>}} \beta$, » » » $= 2q + 1$
3) Ist $\beta \overline{\overline{<}} \alpha$ und $\varphi - \alpha < \beta$, » » » $= 2q + 1$
4) Ist $\beta > \alpha$ und $\varphi - \alpha < \beta$, » » » $= 2q + 2$.

Diese vier Sätze lassen sich leicht in Worte kleiden, wenn man bedenkt, dafs α und $\varphi - \alpha$ die Entfernung des Gegenstandes von beiden Spiegeln, β den Rest und q die ganze Zahl bedeutet, die bei der Division von φ in π herauskommen. Zuletzt ist noch zu beachten, dafs wir nicht wie gewöhnlich den Gegenstand als Bild mit zählten; thut man diefs, so vermehrt sich natürlich die Zahl der Bilder immer um eins.

Eine weitere Discussion der Gleichungen z. B. für den Fall, dafs $\alpha = 0$, und ferner die nähere Betrachtung der Anzahl der Bilder eines jeden Zuges etc. überlassen wir dem Leser.

XIII. *Ueber die scheinbaren Drehungen der Schwingungsebene des Pendels in dem Versuch des Hrn. Foucault; von Hrn. General Dufour, gemeinschaftlich mit den HH. Wartmann und Marignac.*

(*Compt. rend. T. XXXIII. p.* 13. Aus einem Briefe des Ersteren an Hrn. Arago.)

Das von uns gebrauchte Pendel ist 20 Meter lang; es bewegt sich auf einem Kreise von $3^m,25$ Durchmesser und seine Bleikugel wiegt 12 Kilogramm. Es schwingt über drei Stunden, allein man kann es nicht länger als drittehalb Stunden beobachten, weil seine Schwingungen dann nicht mehr als etwa $0^m,6$ betragen.

Wir haben vier Versuche im Meridian, und vier im Perpendikel darauf gemacht, abwechselnd mit dem einen und dem anderen Ende anfangend, ohne merkliche Unterschiede zu finden. Bei jedem dieser Versuche haben wir das Pendel (d. h. seine Schwingungsebene P.) eine Abweichung von 25° machen lassen und die Zeit mittelst einer Sekundenuhr gemessen. Jedesmal gelangte es auf einen sichtbar auf den Kreis gezogenen Durchmesser, so dafs die an der Kugel befestigte Spitze ohne grofse Unsicherheit genau den Moment angab, wo sie sich auf dieser Linie befand, obwohl die Amplitude der Schwingung dann nicht mehr als etwa $0^m,70$ betrug. Das mittlere Resultat aus vier Beobachtungen auf jeder Linie, wenn zur Bequemlichkeit der Rechnung die Stunde in Tausendstel getheilt wurde, war: dafs die Ablenkung (der Schwingungsebene) von 25° geschah

vom Meridian aus in	$2^h,376$
vom Perpendikel aus in	$2^h,110$
Unterschied	$0^h,266.$

Der Unterschied beträgt also mehr als eine Viertelstunde. Aus diesem Zeitunterschied geht hervor, dafs die Abweichungen beim Ausgange vom Meridian und vom Per-

pendikel nicht gleich sind. Die Formel $\psi' = \psi \sin \alpha$ (worin ψ die Winkelgeschwindigkeit der Erde und α die geographische Breite des Orts ist) ist also nicht strenge anwendbar. Für unsere Abweichung von 25° giebt sie: 2h,3061, eine Zahl, die zwischen die obigen beiden fällt, der ersteren aber näher liegt als der zweiten.

Findet beim Ausgang vom Meridian eine wirkliche Verzögerung statt? Ich wage es nicht zu behaupten. Um genauere Beobachtungen zu machen, bedürfte man eines Pendels, welches gröfser wäre und sich länger bewegte, damit man gröfsere Abweichungen bekäme. Man kann indefs behaupten, dafs beim Ausgange vom Perpendikel eine sehr merkliche Beschleunigung stattfindet; der Zeitunterschied ist so grofs, dafs man ihn nicht einem Beobachtungsfehler zuschreiben kann. Es giebt also, unabhängig von der allgemeinen Bewegung, eine störende Ursache, welche auf das Pendel wirkt, um es aus dem Perpendikel abzulenken. Und wirklich äufserte sich diese Ursache jedesmal durch die Bewegung des Pendels, indem sie schwach elliptisch war, während sie in der anderen Richtung geradlinig war oder vielmehr strenge in einer Ebene geschah. Diese störende Ursache könnte wohl die Centrifugalkraft seyn.

Seltsam ist es aber, dafs dieses Resultat, so wie ein drittes, erhalten durch eine einzige Beobachtung, bei der das Pendel von einer einen Winkel von 65° mit dem Meridian bildenden Linie ausging, bis auf einige Minuten zusammenfällt mit den graphischen Constructionen, die in einer gegen Sie erwähnten Abhandlung gegeben sind. Die zweite weicht nur 1 Grad ab [1]), und diefs mufs so seyn, wenn, wie wir annehmen, die Centrifugalkraft in beschleunigendem Sinn wirkt.

Ich behaupte indefs nicht, dafs diese unerwartete Coïncidenz eine Eigenschaft der Schwingungsebene bestätige, die mir selbst zu ungewöhnlich erscheint, um wirklich zu seyn. Deshalb habe ich die Veröffentlichung meiner Abhandlung verschoben.

1) Die Construction giebt für 2h,110 einen Grad weniger als der Versuch.

Es wäre gut, diese Versuche mit dem grofsen, angeblich sechs Stunden schwingenden Pendel des Pantheons zu wiederholen, und die Zeit von 10 zu 10 Grad sorgfältig aufzuzeichnen, um zu sehen, ob der Gang vom Meridiane aus ab-, oder vom Perpendikel aus zunehme, und wie weit die etwaigen Veränderungen gehen.

XIV. *Beschreibung eines Rotationsapparates zur Demonstration der Axendrehung der Erde; von A. Krüger,*

Professor am Gymnasium zu Bromberg.

Auf einem horizontalen Brette *A* (Fig. 16 Taf. I.) bewegt sich mittelst Charniers ein Brett *B*, welches an einem getheilten Kreisbogen *K* unter einem beliebigen Winkel gegen den Horizont gestellt werden kann. Zwei messingene Ständer *C* und *C'* auf dem Brette *B* tragen zwei cylindrische Stahlmagnete *M* und *M'*, welche entgegengesetzte Pole einander zukehren. Ein Rahmen *D* (Fig 16 und 17 Taf. I.) dessen Seitenwände von hartem Holze, dessen Querwände aber von Messing sind, ruht mit zwei Zapfen in zwei Vertiefungen, welche in die Pole der Magnete gebohrt sind [1]). Im Rahmen *D* rotirt der Elekromagnet *E*. Der Eisenstab desselben steckt in einer Hülse (die Drahtwindungen sind auf Spulen aufgeschoben), deren zwei Zapfen in Lagern der beiden Seitenwände des Rahmens ruhen. Auf dem einen Zapfen befindet sich ein Commutator *c*, auf welchem zwei Federn *f* und *f'* schleifen, die durch zwei Drähte mit den metallenen Querwänden des Rahmens und durch dessen Zapfen mit den beiden Magneten, also auch mit den beiden Ständern *C* und *C'* in leitender Verbindung stehen. Am Pole des einen Magneten ist concentrisch ein Zifferblatt *F* befestigt, während am zugehörigen Ende des Rahmens ein Zeiger *z* sitzt.

1) Es können auch Hülsen mit Zapfenlöchern auf die Enden der Magnete aufgeschoben werden.

Bringt man nun die Poldrähte eines galvanischen Elements durch Klemmschrauben mit den Ständern *C* und *C'* in Verbindung, so rotirt der Elektromagnet, und da seine Rotationsebene im Raume unverrückt bleibt, wird sie sich wegen der Axendrehung der Erde in entgegengesetzter Richtung drehen, d. h. der Rahmen wird sich um den Zapfen in den Magnetpolen drehen, welche Drehung mittelst des Zeigers vor dem Zifferblatte abgelesen wird. Wird das Brett *B*, welchem die Axe des Rahmens parallel läuft, auf die Polhöhe des Ortes gestellt, so macht der Zeiger in 24 Stunden Sternzeit einen vollen Umlauf; bei einer kleinen Neigung weniger. Ist *B* horizontal gestellt, so ist bekanntlich die Bewegung des Zeigers proportional dem Sinus der Breite des Ortes. Stellt man den Apparat so, dafs *B* senkrecht zur Erdaxe, so bleibt der Zeiger unverändert stehen.

Will man den Apparat zu genaueren Beobachtungen einrichten, so wird man, um allen möglichen Einflufs des Erdmagnetismus auf die Rotationsebene des rotirenden Stabes zu verhüten, statt des Elektromagneten im Rahmen einen Stahlmagneten, und statt der beiden Stahlmagnete zwei Elektromagnete wählen. Nur ist in diesem Falle der Rahmen von den beiden festen Magneten zu isoliren; und weil 4 Drahtenden (die beiden Polenden des galvanischen Elements und die beiden Enden der Drahtwindnng der Elektromagnete) auf der Welle des rotirenden Magneten schleifen müssen, ist auch die Lagerung des Rahmens complicirter; ein Zapfen desselben ist zusammengesetzt aus zweien, von denen der eine isolirt durch den andern hindurchgeht. Der oben beschriebene Apparat wird sich auch für den Schulgebrauch eignen, da er ziemlich billig herzustellen ist und zugleich den rotirenden Magneten von Ritchie ersetzt.

Bromberg, den 27. August 1851.

XV. *Ueber das Meteoreisen von Schwetz an der Weichsel; von C. Rammelsberg.*

Von diesem beim Bau der Ostbahn im Frühling 1850 aufgefundenen Meteoreisen hat Hr. G. Rose kürzlich Nachricht gegeben [1]), und mir Bohr- und Feilspähne davon mitgetheilt.

Er löst sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf, welches denselben Geruch, wie das mittelst Roh- und Stabeisen erhaltene besitzt. Die Auflösung erfolgt gleichförmig, so dafs hierbei die Trennung verschiedener Legirungen sich nicht beobachten läfst, welche man bei der Eigenschaft dieses Eisens, die Widmannstädten'schen Figuren sehr schön zu liefern, wie Hr. G. Rose gezeigt hat, etwa voraussetzen dürfte. In der grüngefärbten Auflösung wurden die relativen Mengen von Eisen, Nickel und Kobalt bestimmt, und auf

93,18 Eisen
5,77 Nickel
und 1,05 Kobalt

gefunden, mithin etwa dieselben Mengen, wie in dem Eisen von Braunau, Seeläsgen, Arva und Bohumilitz; nur ist die Menge von Kobalt gröfser, als sie sonst zu seyn pflegt.

Beim Auflösen hinterläfst das Meteoreisen von Schwetz, gleich allen anderen, einen schwarzen Rückstand, der bei den untersuchten Abfällen mit Sand gemengt war. Aufser Kohle enthält er eine Phosphorverbindung, die jedoch nicht die deutlich krystallinische Beschaffenheit zeigt, wie ich sie bei dem Eisen von Seeläsgen früher beobachtet habe. Da die Kohle wohl mit dem Eisen verbunden und gemengt ist, und ein Theil beim Auflösen fortgeht, so konnte ihre Bestimmung keinen Werth haben. Wegen der Sandbeimengung mufste auch die eines etwaigen Kieselgehalts unterbleiben. Nach Abzug von Kohle und Sand betrug der

1) Monatsbericht der K. Acad. d. Wiss. zu Berlin, 1851 Februar. — Ann. Bd. 83, S. 594.

Rückstand nur 0,098 Proc. des Meteoreisens, und bestand aus

Eisen	22,59
Nickel	34,77
Kupfer	4,74
Chrom	3,90
Phosphor	34,13
	100,13.

Ueber die wahre Natur der Phosphorverbindung giebt der Versuch natürlich keinen Aufschlufs; auch sind die relativen Mengen der einzelnen Bestandtheile verschieden von denen, die andere Meteoreisen geliefert haben.

XVI. *Steinmark in Verdrängungs-Pseudomorphosen nach Wolframit; von Professor R. Blum in Heidelberg.*

Schon seit längerer Zeit sind mir Stufen von Schlackenwalde in Böhmen bekannt, auch besitze ich einige derselben, welche ein in bräunlichrothen, strahligen Parthien vorkommendes Mineral zeigen, das hie und da Uebergänge in eine weifse blätterige oder eigentlich schuppige Substanz wahrnehmen läfst. Beide wurden von Rammelsberg analysirt [1]), und es stellte sich heraus, dafs letztere Steinmark, ersteres aber ein dem Wolframit nahe stehendes Mineral sey. Die Schwierigkeit nämlich dieses von den begleitenden Substanzen zu trennen, und die geringe Menge, welche zur Untersuchung verwendet werden konnte, liefsen es unentschieden, ob es nur ein theilweise zersetzter Wolframit, oder vielleicht $\dot{R}^3 \dddot{W}^2$ sey.

Diese Angaben bewogen mich, die Stücke, welche ich besitze, näher zu untersuchen, besonders da hier eine höchst

1) Drittes Supplement zu dem Handwörterb. d. chem. Th. der Mineralogie S. 117 und 127.

merkwürdige Verdrängungs-Pseudomorphose in Frage kam,
bei welcher es von Interesse war, über die Natur beider
Substanzen Gewifsheit zu erlangen. Sie finden sich übri-
gens auf den Kluftflächen eines Gneises, der, aus viel
Quarz und weniger Glimmer bestehend, nur hie und da
Wolframit-Theilchen eingeschlossen zeigt, aber in zahlreich
vorkommenden kleinen Druseuräumchen besonders Scheelit,
aber auch Flufsspath und Apatit aufzuweisen hat, welche sich
jedoch meist in einem gewissen Grade der Zersetzung befin-
den. Auf jenen Kluftflächen ragt der Quarz in kleinen Kry-
stallen der gewöhnlichen Form aus dem Gestein hervor, und
bildet so meist die Unterlage, auf welcher die folgenden
Substanzen verschieden durcheinander gemengt sitzen. Es
sind diefs violblau, theils dunkel, theils ganz licht, ge-
färbter Flufsspath, hie und da auch in Würfeln krystalli-
sirt, dann licht rosenrother, zuweilen röthlichweifser Apa-
tit, in Hexagonalsäulen, manchmal mit den Flächen des
ersten Hexagonal-Dodekaëders, auch mit denen der zwei-
ten Säule, endlich das fragliche röthlichbraune Mineral und
das Steinmark. Jenes kommt in einzelnen krystallinisch-
strahligen Massen vor, bei welchen von einem Mittelpunkt
aus die einzelnen Individuen ziemlich gleichmäfsig nach al-
len Seiten hin auslaufen. Diese strahligen Massen liegen
oft neben einander, berühren sich nicht selten, und haben
sich dann gegenseitig an der Ausbildung gestört; die Indi-
viduen der einen Parthie greifen mehr oder weniger in die
andere über. Die Individuen selbst sind sehr dünne lang-
gestreckte Tafeln. Es gelang mir einige so aus der Masse
abzulösen, dafs ich mittelst einer guten Lupe und der Spie-
gelung der Flächen, sehr gut die Form der Wolframit-
Krystalle erkennen konnte. Besonders deutlich tritt die
vorherrschende Fläche $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ hervor, da sie sehr glatt und
stark glänzend ist. Vorwiegend sind jedoch die Flächen
der Säulen, besonders die Flächen $\infty\bar{P}\infty$, wodurch der
tafelartige Charakter der Individuen bedingt wird; jedoch
verhindert auch hier, wie bei den grofsen Wolframit-Kry-
stallen, und noch mehr, eine verhältnifsmäfsig stärkere ver-

ticale Streifung, eine genaue Unterscheidung der Säulen. Bei der aufserordentlichen Kleinheit der Krystalle konnte ich nur Andeutungen von Pyramiden-Flächen bemerken. Dagegen ist die brachydiagonale Spaltbarkeit so ausgezeichnet vorhanden, dafs sich die dünnsten Blättchen ablösen lassen. Diese so wie einzelne dünne tafelartige Krystalle zeigen sich ganz durchscheinend, manche beinahe halbdurchsichtig, wobei diese eine licht zimmtbraune, jene eine schöne hyazinthrothe Farbe wahrnehmen lassen; während die strahligen Massen im Ganzen mehr röthlich- oder selbst schwärzlichbraun gefärbt sind, und das Hyazinthrothe nur hie und da bei auffallendem Lichte zu sehen ist. Der Glanz ist ein starker metallartiger Diamantglanz. Aus dem Allen geht wohl deutlich hervor, dafs wir es hier mit Wolframit zu thun haben, was noch seine Bestätigung in der gütigen Mittheilung findet, die mir vor Kurzem von Hrn. Prof. Rammelsberg wurde, dem ich eine kleine Quantität jener Substanz zur Analyse übergab. Derselbe bemerkt nämlich: »Das Mineral von Schlackenwalde besteht aus:

Wolframsäure	71,5
Manganoxydul	23,1
Eisenoxydul	5,4
	100,0.

Bei der kleinen Menge, die ich anwenden konnte (0,334 Grm.) glaube ich eher, dafs es eine Varietät vom Wolfram ist, manganreicher als die bekannten $=\dot{Fe}\dddot{W}+4\dot{Mn}\dddot{W}$, als dafs es eine neue Verbindung darstellt, weil weniger Säure vorhanden ist, als seyn sollte.«

Ehe ich nun zur Beschreibung der eigentlichen pseudomorphen Erscheinung übergehe, mufs ich noch einige Worte über das Zusammen-Vorkommen der verschiedenen berührten Mineralien bemerken. Die strahligen Wolframit-Massen sitzen nicht nur auf Quarz, sondern sie erstrecken auch ihre Nadeln in den Gneisen hinein, hie und da werden sie selbst von Quarz-Krystallen umschlossen. Häufiger sind aber Krystalle und krystallinische Parthien von Apatit, und besonders von Flufsspath, so von strahligen Theilen und Individuen des Wolframits durchdrungen, dafs sich das Ganze als ein wahres Gemenge dieser Substanzen darstellt. Flufsspath und Apatit scheinen jedoch später wie Wolframit entstanden zu seyn, während dieser und Quarz sich gleichzeitig gebildet haben dürften. Zuletzt tritt Steinmark

auf, welches aber auch alle anderen Substanzen, bis auf den Quarz verdrängt. Dieser Verdrängungs-Procefs begann offenbar beim Wolframit, und zwar, wie es den Anschein hat, in dem Mittelpunkte der strahligen Massen, d. h. an der Stelle, von welcher die Strahlen auslaufen. Weifse Punkte von Steinmark, die hier zuerst vorkommen, dann das Unversehrte der äufsersten Spitzen der Individuen solcher strahligen Parthien, wenn das Uebrige selbst schon mit Beibehaltung dieser Aggregatform von Steinmark verdrängt wurde, deuten darauf hin. Aber auch jene Spitzen zeigen sich verdrängt, und so sieht man denn oft, die sonst bräunlich- oder hyazinthrothen Nadeln, jetzt weifs, von Quarz, Apatit oder Flufsspath umschlossen. Wo aber die beiden letzteren Mineralien von dem Wolframit in grofser Menge durchdrungen waren, was, wie ich das schon oben angab, häufig der Fall ist, da wurden diese Substanzen gleichsam mit in den Verdrängungs-Procefs gezogen. Die meisten Nadeln von Steinmark treten besonders in dem dunkel violblauen Flufsspath sehr deutlich hervor; und wo diese sehr zahlreich werden, zeigen sich Streifen von jenem Flufsspath, die aus einzelnen an einander gereihten körnigen, gleichsam zerfressenen Theilchen bestehen, mit diesen wechselnd. Dasselbe findet beim Apatit statt, nur tritt hier die Verschiedenheit beider Substanzen nicht so deutlich hervor, da jener weifs oder licht rosenroth gefärbt ist. Endlich verschwindet Apatit und Flufsspath gänzlich, und es bleiben nur die strahligen Massen von Steinmark zurück, ohne dafs jedoch der Raum, den jene einnahmen, ganz erfüllt worden wäre, was nur zwischen einzelnen strahligen Parthien stattgefunden haben dürfte. Formen von Steinmark nach Flufsspath, wie diese früher von mir beschrieben wurden, finden sich nicht; allein es scheint, dafs da wo letzterer verdrängt wurde, ersteres mehr eine dichte oder sehr feinschuppige Zusammensetzung besitzt.

Der *Karpholith*, welcher sich an demselbem Orte und unter den nämlichen Verhältnissen findet, scheint mir ebenfalls ein veränderter strahliger Wolframit zu seyn, in welchem aber noch Mangan- und Eisenoxyd, vielleicht als Ueberreste der früheren Substanzen, vorhanden sind. In Steinmark geht derselbe über, wie das auf das Bestimmteste an einem Exemplare in meiner Sammlung zu sehen ist, so dafs er also ein Mittelglied zwischen Wolframit und Steinmark bilden dürfte.

XVII. *Untersuchung einer krystallisirten Schlacke von der Sayner-Hütte am Rhein; von Dr. C. Schnabel in Siegen.*

Die Wichtigkeit, welche die Untersuchung der Schlacken sowohl für den rationellen Hüttenbetrieb, als für die Kenntnifs der Mineralienbildung erlangt hat, wird die Mittheilung einiger Analysen rechtfertigen, die an neuerdings auf der Sayner-Hütte vorgekommenen ausgezeichneten Schlackenkrystallen unternommen wurden. Dieselben bilden sich bei einer Beschickung von 46 Proc. Brauneisenstein von der Grube Louise [1]) und 54 Proc. desgleichen von der Grube Friedrich Wilhelm [2]) bei Horhausen, 34 Proc. Grobkalk von Mainz [3]) und Coaks von der Heinitzgrube im Saarbrück'schen, unter Anwendung einer bis + 100° R. erhitzten Gebläseluft. Das producirte Eisen wird zu Gufsstücken verwandt.

Die Schlacke zeigt, in Folge der mehr oder weniger raschen Abkühlung von aufsen nach innen, alle Uebergänge vom Glasigen und Porcellanartigen durch das Steinige und Strahlige zu den vollkommen ausgebildeten Krystallen. In der bläulichgrauen steinigen oder in der amorphen grünen Masse beginnen die krystallinischen Ausscheidungen von gelb- oder lauchgrüner Farbe und öfters bestimmbarer Gestalt, und diese bilden sich in den Drusenrämen zu regelmäfsigen sechsseitigen Säulen von den mannichfachsten Gruppirungen und Verbindungen heraus. Die Krystalle sind meistens tafelförmig, erreichen jedoch auch eine Höhe bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll; ihr Durchmesser variirt ebenso von 1''' bis zu $\frac{1}{2}$''. Die Seitenflächen sind theils eben, theils convex oder concav; an den Ecken und Kanten finden sich keine wesentlichen Abänderungen. Häufig enthalten die Krystalle einen dunklern Kern und die Seiten- und Endflächen sind zuweilen mit einem bräunlichen oder weifs-grauen emailartigen Ueberzug bedeckt, der auch wohl die Höhlungen

1) Der Brauneisenstein von der Grube Louise enthält nach Karsten: 84,66 Eisenoxyd, 0,73 Manganoxyd, 2,60 Kieselerde, 12,0 Wasser.

2) Der Brauneisenstein von Friedrich Wilhelm besteht nach Demselben aus: 85,66 Eisenoxyd, 0,66 Manganoxyd, 0,66 Kieselerde, 13,0 Wasser.

3) Der Grobkalk aus dem tertiären Gebirge bei Bodenheim ohnweit Mainz enthält nach Mohr: Kalk 53,62, Kohlensäure 41,62, Kieselerde 1,34, Thonerde 0,06, Eisenoxyd 0,34, Petroleum 1,20, Feuchtigkeit 1,40, so wie Spuren von Manganoxyd und Schwefelkies.

der Schlacke auskleidet. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt sowohl vor als nach dem Glühen 2,89; ihre Härte steht zwischen Quarz und Feldspath.

Die *qualitative* chemische Untersuchung der Krystalle ergab die gewöhnlichen Bestandtheile der Hochofenschlacken; Schwefelsäure und Phosphorsäure waren nicht vorhanden, dagegen fanden sich Spuren von Alkalien, namentlich von Kali. Säuren zerlegen die Schlacken nach längerer Einwirkung vollkommen; Salzsäure entwickelt unter Gallertebildung wenig Schwefelwasserstoffgas. Durch Glühen über der Lampe erleiden die Krystalle keine Veränderung.

Zur *quantitativen* Analyse wurden zwei Versuche an reinen grünen Krystallen von verschiedenen Schlackenstücken durch Aufschliefsen mit kohlensaurem Natron-Kali unternommen.

Erster Versuch. 0,832 Grm. Krystallpulver von gewöhnlicher Temperatur lieferte, bei einem Glühverlust von 0,20 Proc.: 0,401 Grm. Kieselerde; 0,07 Thonerde; 0,009 Eisenoxyd; 0,569 kohlensauren Kalk; 0,02 Manganoxyduloxyd; 0,017 pyrophosphorsaure Magnesia. Zur Bestimmung des Schwefels wurde 0,515 Grm. Schlacke mit Königswasser behandelt und aus der Auflösung 0,014 Grm. schwefelsaurer Baryt mit 0,37 Proc. Schwefel erhalten; zu letzteren gehören 0,46 Proc. Calcium um CaS zu bilden. Hiernach ist die Zusammensetzung:

Kieselsäure	48,20
Thonerde	8,41
Kalk	37,67
Eisenoxydul	0,97
Manganoxydul	2,23
Magnesia	0,74
Schwefelcalcium	0,83
Feuchtigkeit	0,20
Alkalien und Verlust	0,75
	100,00.

Zweiter Versuch. Die Krystalle waren dunkler grün gefärbt. 0,542 Grm. geglühtes Krystallpulver gab in Grammen: 0,265 SiO_3; 0,369 CaO, CO_2; 0,043 AlO_3; 0,0055 Fe_2O_3; 0,019 Mn_3O_4; 0,006 PO_5; 2 MgO. Schwefel und Alkalien wurden nicht bestimmt. Hieraus findet sich:

SiO_3	48,87
AlO_3	7,93
CaO	38,12
FeO	0,91
MnO	3,26
MgO	0,40
S, KO und Verlust	0,51
	100,00.

Aus beiden Versuchen ergiebt sich, mit Rücksicht auf die isomorphen Basen und die Doppelnatur der Thonerde, übereinstimmend: dafs die Sauerstoffmengen von AlO_3: $RO:SiO_3$ sich annährend wie 1:3:7 verhalten und die Mischung der Krystalle demgemäfs durch die Formel:

$$AlO_3, SiO_3 + 3[3(CaO, FeO, MnO, MgO), 2SiO_3] = 3\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + \dddot{Al}\dddot{Si}$$

ausgedrückt und folglich als eine Verbindung von Bisilicaten und Singulosilicat betrachtet werden kann.

Eine ähnliche Zusammensetzung ist bisjetzt nur von Walchner an einer blättrigen Schlacke von Oberweiler im Breisgau, die jedoch in ihren äufseren Eigenschaften ganz abweicht, gefunden worden. (S. Rammelsberg's Metallurgie S. 84.) Als Mineral scheint diese Verbindung bis jetzt nicht vorgekommen zu seyn, es müfste denn der wenig bekannte Polylith hierher gerechnet werden. (Vergl. Rammelsberg's Handwörterbuch der Mineralogie S. 307.)

Nimmt man, wie es wahrscheinlicher ist, die Thonerde ganz als Vertreter von Kieselsäure an, so würde die Zusammensetzung der Schlacke mit der ebenfalls in 6seitigen Tafeln krystallisirten von Charleroy, welche Berthier untersucht hat, übereinstimmen und durch $6RO, 5(SiO_3, AlO_3)$ bezeichnet werden können. (S. Rammelsberg's Metallurgie S. 85.)[1])

Siegen im Juli 1851.

1) Vergl. die ähnliche Natur der in Augitform krystallisirten Schlacke von Olsberg, in diesen Ann. Bd. 74, S. 108.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

1851. ANNALEN №. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXXIV.

I. *Ueber das magnetische Verhalten der Gase; von Plücker.*

(Zweite Mittheilung.)

1. Beim Abschlusse meiner beiden Abhandlungen über das magnetische Verhalten der Gase und insbesondere des Sauerstoffgases, welche im Junihefte der Annalen abgedruckt sind, schien es mir, im Einklange mit dem von Hrn. Faraday erhaltenen Resultate, wahrscheinlich, dafs Sauerstoffgas, sobald es mit einem anderen Gase eine chemische Verbindung eingeht, in dieser Verbindung seinen Magnetismus fast ganz aufgiebt. Aber gleich das erste Gas, welches ich seitdem untersuchte, widersprach dieser Annahme. Ich war um so mehr überrascht zu finden, dafs Stickoxydgas sich stark magnetisch verhielt, als Stickoxydulgas, bei unsern bisherigen Beobachtungsmitteln sich als ganz indifferent bewiesen hatte, und reine concentrirte Salpetersäure sich diamagnetisch verhält. Die Stickstoffverbindungen schienen hiernach vorzugsweise dazu geeignet, durch ihr Verhalten über die Natur des Magnetismus näheren Aufschlufs zu geben. Aber diese Untersuchungen wurden dadurch sehr erschwert, dafs von chemischer Seite über die Natur derjenigen dieser Verbindungen, die zwischen dem Stickoxyde und der Salpetersäure liegen, und die hier besonders in Betracht kommen, noch eine gewisse Unsicherheit herrscht, welche für mich durch die unten mitgetheilten magnetischen Untersuchungen eher noch vermehrt als vermindert wird.

Der eigentliche Gegenstand dieser Mittheilung sind gerade diese Untersuchungen über das magnetische Verhalten

der fraglichen Stickstoffverbindungen; ein paar andere Beobachtungen lasse ich vorangehen. Bei allen diesen Untersuchungen stand mir wiederum Hr. Geisler zur Seite, der die mannigfachen Apparate, die nothwendig waren, nach gemeinsamer Besprechung mit ausgezeichneter Kunstfertigkeit sogleich ausführte.

1. Kohlenoxydgas.

2. Das Gas wurde aus oxalsaurem Kali und Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung langsam entwickelt, und zur Entfernung der gleichzeitig sich bildenden Kohlensäure nach einander durch zwei Liebig'sche Kali-Apparate, von der ihnen durch Hrn. Geisler gegebenen neuen Form, geleitet. Das so gewonnene Kohlenoxydgas zeigte in Kalkwasser keine Spur von Trübung mehr, und brannte mit der bekannten schönen blauen Farbe. Durch eine 360^{mm} lange Chlorcalcium-Röhre wurde das Gas aus dem Behälter in die früher bereits beschriebene Glaskugel — die evacuirt vom Magneten nicht afficirt wurde — geleitet, und unter einem Drucke von ungefähr $1\frac{3}{4}$ Atmosphären comprimirt. Wie überall in dem Nachstehenden wurde der Strom durch sechs jedesmal mit frischer Säure gefüllten Grove'schen Tröge erregt.

Gewicht des comprimirten Gases: 892
Keine bemerkbare magnetische Wirkung.

2. Kohlenoxydgas und Sauerstoff.

3. Es wurden zu 101,5 Cubik-Centimeter reines Kohlenoxydgas in den gröfseren Gasbehälter 51 Cubik-Centimeter Sauerstoffgas aus einem kleineren graduirten Gasbehälter übergeführt. Es ergaben sich zur Controlle der richtigen Ueberfüllung nahe 153 Cubik-Centimeter der Mischung. Nachdem diese Mischung bis zum folgenden Tage gestanden hatte, wurde die Glaskugel unter dem stattfindenden Luftdrucke damit gefüllt.

Gewicht der Mischung: 533,
Anziehung constant: 69.

Die darauf mit Sauerstoffgas unter gleichem Druck gefüllte Kugel gab:

Gewicht des Sauerstoffgases: 581,
Anziehung: 203.

Die Anziehung von 1000 Gewichtstheilen Sauerstoffgas beträgt hiernach:

349.

Betrachten wir in der Mischung das Kohlenoxydgas, in Uebereinstimmung mit der vorigen Beobachtung, als indifferent, so erhalten wir für die Anziehung von 1000 Gewichtstheilen Sauerstoffgas der Mischung die Zahl:

356,

welche mit der früheren als übereinstimmend zu betrachten ist.

4. Bei einem ähnlichen Versuche, welcher dem eben mitgetheilten vorherging, enthielt das mit Sauerstoffgas gemischte Kohlenoxydgas noch eine namhafte Menge von Kohlensäure. (Die Entwickelung war zu stark gewesen und statt durch beide Kaliapparate war das Gas blofs durch einen derselben geleitet worden.) Es war dieses, bei dem freilich nur angenähert bekannten Mischungsverhältnisse, durch die in Beziehung auf das Gewicht des comprimirten Gases zu geringe magnetische Anziehung angedeutet, was dann später in dem zu grofsen specifischen Gewichte des Gases unter gewöhnlichem Luftdrucke aufser Zweifel gestellt und auch auf chemischem Wege durch Anwendung von Kalkwasser nachgewiesen wurde.

Die Kugel wurde zuerst mit Sauerstoffgas gefüllt.

Gewicht des Sauerstoffgases: 570,
Anziehung: 201.

Zu dem in dem Gasbehälter zurückgebliebenen Sauerstoffgase wurde nahe das doppelte Volumen des unreinen Kohlenoxydgases hineinentwickelt, und das Gasgemenge bei einem Drucke von 1245^{mm} Quecksilber, wovon 755 auf den Barometerstand kamen, in die Glaskugel hineingeprefst.

Gewicht des Gases: 1004
Anziehung 101.

Dann wurde dem eingeschlossenen Gase durch Oeffnen des Hahnes die Spannung der äufseren Luft gegeben.

Gewicht des Gases: 604,
Anziehung: 61, 63, 62. Mittel 62.

Diese unvollständige Beobachtung habe ich blofs aus dem einen Grund hier aufgeführt, weil aus ihr sich ergiebt, dafs die magnetische Anziehung des Gasgemenges seiner Dichtigkeit genau proportional ist. Die Gewichte 1004 und 604 verhalten sich wie die entsprechenden Anziehungen 101 und 62.

5. Wenn wir uns nach den früheren Untersuchungen für berechtigt halten dürfen die Anziehung unseres Gasgemenges blofs auf die unveränderte Anziehung des in demselben enthaltenen Sauerstoffgases zu beziehen, so erhalten wir eine vollständige chemische Analyse des Gasgemenges. Bei dem äufseren Luftdrucke finden wir hiernach für die Menge des Sauerstoffgehaltes in der Glaskugel

$$\frac{201}{62} \cdot 570 = 176.$$

Es bleiben also in der Glaskugel noch 438 Gewichtstheile Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas gemengt, welche, bei gleichem Drucke, mit 394 Gewichtstheilen Sauerstoffgas dasselbe Volumen einnehmen. Das specifische Gewicht der Mischung ist hiernach bestimmt und somit auch die Menge jedes der beiden Bestandtheile.

3. Chlor.

6. Das Gas wurde aus Salzsäure und Mangansuperoxyd dargestellt. Ein Glascylinder etwa 40^{mm} weit und 400^{mm} lang war an seinem untern Ende zu einer engen Röhre ausgezogen worden, in welcher die Glaskugel, nachdem sie zuvor evacuirt worden, luftdicht eingesteckt wurde. In diesen Cylinder wurde das sich entwickelnde Gas, durch eine enge Röhre geleitet, die, oben eingekittet, bis nahe auf den Boden ging, während eine oben angeschmolzene Röhre das, anfänglich mit Luft gemengte, Gas ins Freie

führte. Beim Oeffnen des Hahnes der Kugel füllte sich diese unter dem äufseren Luftdrucke mit dem Gase.

Gewicht des Chlorgases: 1306.

Keine magnetische Wirkung.

4. Chlor und Sauerstoffgas.

7. Am folgenden Tage wurden 656 Gewichtstheile Chlor durch Oeffnen des Hahns nach einem luftleeren Raume hinausgelassen, und dann unter Druck 430 Theile Sauerstoffgas hineingeleitet. Die Anziehung mehrmals, aber gleich nach einander bestimmt, fand sich

141.

Es zeigte sich indefs, dafs aus der Kugel, die anfänglich 1086 Gewichtstheile Gas enthielt, 30 derselben entwichen waren, wonach wir das Gewicht des Sauerstoffgases auf 418 reduciren müssen. Es wurde der Hahn geöffnet, bis das eingeschlossene Gasgemenge den äufseren Luftdruck angenommen und es entwichen 166 Gewichtstheile desselben. Bei der Bestimmung der magnetischen Anziehung fand sich, nachdem die Kette längere Zeit geschlossen blieb, eine fortwährende Zunahme derselben. Die Bestimmung wurde aufgegeben und bis auf den folgenden Tag verschoben, um den Gasen Zeit zu lassen, sich vollständig zu mischen.

Bei der neuen Bestimmung der magnetischen Anziehung ergab sich längere Zeit hindurch für dieselbe fast constant 120. Dann ergab sich in den auf einander folgenden Bestimmungen 121, 122, 134 und zuletzt bei fortwährender Zunahme bis über 160. Nach längerer Unterbrechung des Stromes wiederholten sich dieselben magnetischen Anziehungen, indem fast 5 Minuten lang die constante Zahl 120 sich ergab, die dann in gleicher Weise zunahm.

Das Gewicht der Füllung der Kugel ergab sich durch Evacuirung und Ausspühlen derselben durch Luft

880.

Dann wurde die Kugel bei gleichem Barometerstande als am vorgestrigen Tage mit Sauerstoffgas gefüllt.

Gewicht des Sauerstoffgases: 580
Anziehung desselben: 196.

8. Die beobachtete Zunahme der Anziehung des Gasgemenges scheint mir anzuzeigen, dafs das Sauerstoffgas sich zuletzt an den Polen angesammelt hat. Es wird diefs darum um so wahrscheinlicher, weil die anfänglich beobachtete constante Anziehung hinlänglich genau als diejenige sich herausstellt, welche bei der nachgewiesenen Indifferenz des Chlors, dem Gehalte des Gemenges an Sauerstoffgas entspricht.

	Gewicht des O.	Anziehung.	Anziehung von 1000 O.
Condensirtes Gemenge	418	141	337 [1]
Nicht condensirtes Gemenge	350 [2] 341 [3]	120	343 352
Reines O.	380	196	338

(1) Es ist hierbei die ungerechtfertigte Voraussetzung gemacht, dafs die Kette an beiden Tagen genau dieselbe Stärke hatte.

(2) In der Voraussetzung berechnet, dafs die Mischung eine gleichmäfsige geblieben nach der Formel

$$1080 : 880 = 430 : x.$$

(3) Aus dem specifischen Gewichte des angewendeten Chlors nach der Formel

$$x + (580 - x)\frac{1306}{580} = 880$$

berechnet. Das specifische Gewicht findet sich 2,48 mit der Wägung von Gay-Lussac und Thénard bis auf eine Einheit in der letzten Dezimale übereinstimmend.

5. Stickoxyd $\ddot{N}$.

6. Salpetrige Säure $\dddot{N}$.

7. Unter-Salpetersäure $\ddddot{N}$.

9. Das Stickoxydgas wurde aus reiner Salpetersäure und Quecksilber unter gelinder Erwärmung entwickelt und durch concentrirte Schwefelsäure in den Gasbehälter geleitet, und später beim Einlassen in die Gaskugel noch-

mals durch Chlorcalcium getrocknet. Das Gas bewies sich bei mehreren vorläufigen Versuchen stark magnetisch, wobei es keinen Unterschied machte, wenn bei seiner Darstellung Quecksilber durch Kupfer ersetzt wurde. Aus den nachstehenden Versuchsreihen werden wir später seinen specifischen Magnetismus ableiten.

Der Angabe der Chemiker gemäfs, bildet sich, wenn man vier Volumen Stickoxydgas mit einem Volumen Sauerstoffgas mengt, salpetrige Säure $\dddot{N}$, und wenn man zwei Volumen Stickoxydgas mit einem Volumen Sauerstoffgas mengt, Unter-Salpetersäure $\ddddot{N}$. Die beiden Verbindungen sind sehr wenig stabil oder wenigstens ist es eine von beiden. Durch Hinzutreten von Sauerstoffgas geht die salpetrige Säure $\dddot{N}$ in Untersalpetersäure $\ddddot{N}$, und diese durch Hinzutreten von Stickoxydgas in jene über. Bei der Bildung der Unter-Salpetersäure ziehen sich zwei Volumen Stickoxydgas und ein Volumen Sauerstoffgas in ein einziges zusammen. Wir überzeugten uns selbst davon und erhielten fast ganz diese Contraction, indem wir in dem bezeichneten Verhältnisse die beiden Gase möglichst getrocknet über Quecksilber zusammenbrachten. Ueber die Contraction bei der Bildung der salpetrigen Säure fand sich in den mir zugänglichen Quellen nichts vor. Wir machten in dieser Hinsicht zwei Bestimmungen, die ganz übereinstimmten und von denen ich eine hier mittheile.

10. Es fanden sich in einem der calibrirten Gasbehälter durch Quecksilber abgesperrt

134

Kubikcentimeter Stickoxydgas. In einen zweiten kleinern Gasbehälter wurden

33,5

Kubikcentimeter gebracht und in den ersten Gasbehälter übergefüllt. Nachdem das Gasgemenge die Temperatur der umgebenden Luft wieder angenommen, fanden sich in demselben

103,5

Kubikcentimeter Gas. Es hatten sich also vier Volumen Stickoxydgas und ein Volumen Sauerstoffgas auf nahe drei Volumen contrahirt. Diese Contraction ist dieselbe, als wenn sich das Volumen Sauerstoffgas und zwei Volumen Stickoxydgas zu einem Volumen Unter-Salpetersäure contrahirt und dann mit den beiden übrigbleibenden Volumen Stickoxydgas ohne Contraction gemengt oder verbunden hätten.

Versuchsreihe I.

11. Mit demselben Stickoxydgase, welches zu den eben erwähnten Bestimmungen gedient hatte, wurde die Glaskugel unter einem kleinen Drucke gefüllt.

Gewicht des Gases: 574,
Anziehung: 91.

Der Hahn der Glaskugel wurde geöffnet bis das Gas in derselben die Spannung der äufsern Luft angenommen hatte.

Gewicht des Gases: 530,
Anziehung: 83,84.

Darauf wurde die Glaskugel mit der Mischung von Stickoxydgas und Sauerstoffgas, welche salpetrige Säure giebt, unter dem äufsern Luftdruck gefüllt.

Gewicht des Gases: 858,
Anziehung: 63.

Es verhielt sich also auch das salpetrige Gas entschieden magnetisch.

Dann wurde die Kugel unter gleichem Drucke mit Sauerstoffgas gefüllt.

Gewicht desselben: 561,
Anziehung: 184.

Versuchsreihe II.

12. Statt das Stickoxydgas und das Sauerstoffgas über Quecksilber sich vereinigen zu lassen, erschien es bald

rathsamer die beiden Gase in der Glaskugel selbst zu mischen.

Die Glaskugel wurde unter dem äufsern Luftdrucke zuerst mit Sauerstoffgas, dann, nachdem man sich davon überzeugt, dafs die leere Kugel sich indifferent gegen den Magneten verhielt, mit Stickoxydgas gefüllt.

1. Gewicht des Sauerstoffgases: 579,
   Magnetische Anziehung: 199.
2. Gewicht des Stickoxydgases: 534,
   Magnetische Anziehung: 87.

Ohne den Hahn der Glaskugel zu öffnen, wurde diese auf den früher beschriebenen Apparat aufgesteckt, dieser Apparat mit Sauerstoffgas zuerst ausgespühlt und dann bei einem Drucke von ungefähr 100^{mm} Quecksilber gefüllt. Als hierauf der Hahn einen Moment geöffnet wurde, drang Sauerstoffgas mit Gewalt hinein.

3. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 151,
   Magnetische Anziehung: 55.

Es wurde dieselbe Operation noch viermal nach einander wiederholt, zuletzt blieb der Hahn so lange geöffnet, bis der Druck des Gasgemenges in der Kugel mit dem Drucke der äufsern Luft gleich geworden.

4. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 53,
   Anziehung: 33.
5. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 109,
   Anziehung: 19.
6. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 40,
   Anziehung: 51.
7. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 200,
   Anziehung: 101.

Versuchsreihe III.

13. Eine zweite ganz ähnliche Versuchsreihe gab die folgenden Bestimmungen. Die Kugel wurde unter dem äufsern Luftdrucke mit Stickoxydgas gefüllt.

1. Gewicht des Gases: 534,
   Anziehung: 85.

2. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 64, Anziehung: 69, 68.
3. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 107, Anziehung: 42, 42, 43.
4. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 103, Anziehung: 20.
5. Gewicht des hinzugetretenen Sauerstoffgases: 227, Anziehung: 85, 86, 86.

Das Gasgemenge hatte die Spannung der äufsern Luft angenommen. Die Kugel wurde evacuirt und mit Sauerstoffgas gefüllt.

Gewicht des Sauerstoffgases: 583,
Anziehung: 205, 206.

Versuchsreihe IV.

14. Am folgenden Tage wurde umgekehrt verfahren. Die zuletzt mit dem Sauerstoffgas gefüllte Kugel gab dieselbe Anziehung, nämlich 206. Zu dem Sauerstoffgase in derselben wurde Stickoxydgas geleitet, was nur langsam und unter entschiedenem Druck geschehen konnte.

Gewicht des hinzugetretenen $\ddot{N}$: 441,
Anziehung: 130.

Gewicht des hinzugetretenen $\ddot{N}$: 517,
Anziehung: 44.

Bei dem letztern Hinzutreten des Sauerstoffgases fand noch ein Druck von 120^{mm} Quecksilber statt. Die Kugel wurde durch Schwefel-Aether abgekühlt, bis dieser Druck verschwunden war. Am nächsten Tage ergab sich für die magnetische Anziehung bei Anwendung einer ähnlichen Kette nahe dieselbe. Beim Oeffnen des Hahnes zeigte sich eine kleine Spannung des eingeschlossenen Gases.

Die letzten drei Versuchsreihen hatten verschiedenartige Fragen und Experimental-Untersuchungen hervorgerufen, von denen später die Rede seyn wird. In Folge davon erschien es wünschenswerth, die früheren Versuche nochmals zu wiederholen, und dabei einerseits auf das Trock-

nen der Gase die gröfste Sorgfalt zu verwenden und andererseits genau die störenden Umstände bei der Bestimmung der magnetischen Anziehung unserer Gasgemenge zu beobachten.

Versuchsreihe V.

15. Die Glaskugel wurde mit Stickoxydgas gefüllt.

Gewicht: 532,

Magnetische Anziehung: 82.

Dann wurde unter Anwendung von Druck Sauerstoffgas hineingebracht, indem jedesmal der Hahn der Glaskugel zweimal nach einander geöffnet und so rasch als möglich wieder geschlossen wurde. Das Gewicht des Sauerstoffgases, das nach einander hineintrat, betrug:

108　　135　　109,

wonach sich entsprechend die folgende magnetische Anziehung ergab:

47　　17　　27.

Beim ersten Einströmen des Sauerstoffgases in die mit Stickoxydgas gefüllte Glaskugel bildete sich in der Mitte derselben anfänglich ein tief rothgelb gefärbtes Gas, das allmälig die ganze Kugel gelblich roth färbte. Schliefslich wurde noch:

168

Sauerstoffgas zugelassen, wonach die Spannung des Gases in der Kugel dem äufsern Luftdrucke gleich kam. Als die Waagschale, um die Kugel allmälig von den Halbankern abzuziehen, mit 61 belastet wurde, tanzte die Glaskugel, bald angezogen, bald abgestofsen, auf den Ankern oft 10 bis 12 Mal auf und ab, bis sie sich in Folge einer stärkeren Abstofsung so weit entfernte, dafs sie ganz abgezogen wurde. Es spricht dieses unzweifelhaft für eine innere Thätigkeit, die in der Gasmischung vor sich ging. Nach einiger Zeit ergab sich eine Anziehung von

98.

Am folgenden Tage fand sich, bei ähnlicher Kette, eine constante Anziehung von

78.

Versuchsreihe VI.

Die Anziehung des Sauerstoffgases wurde zweimal nach einander, bei wiederholter Füllung, bestimmt, zuerst bei einer Verdünnung von einigen Millimetern Quecksilberdruck.

Gewicht des Sauerstoffgases: 557,
Anziehung: 196.
Gewicht des Sauerstoffgases: 564,
Anziehung: 197.

Zu dem Sauerstoffgase der zweiten Bestimmung wurde dreimal nach einander Stickoxydgas hineingedrückt, dessen Gewicht bezüglich

158 208 320

sich ergab. Die Anziehung sank nach dem ersten Zuströmen auf

162

(nahm aber, nachdem die Kette längere Zeit geschlossen blieb bis 176 wieder zu), nach dem neuen Einströmen auf

143

und nach dem dritten auf

92.

Am folgenden Tage fand sich diese letzte Anziehung bei ähnlicher Kette vermindert auf

75.

16. Aus den vorstehenden Versuchsreihen ist zunächst die *starke Anziehung,* welche Stickoxydgas erleidet, ersichtlich; aus I., II., und IV. können wir den specifischen Magnetismus dieses Gases berechnen. Wir werden hierbei den specifischen Magnetismus des Sauerstoffgases als Einheit zu Grunde legen und können dann den specifischen Magnetismus der Gase, einmal bei gleichem *Volumen,* das andere Mal bei gleicher *Masse* bestimmen.

Aus I. ergiebt sich zunächst, wenn wir die Anziehung des comprimirten und des nicht comprimirten Stickoxydgases auf die Gewichtsmenge 1000 beziehen, für diese Anziehung

160 157

und für die Anziehung der gleichen Gewichtsmenge Sauerstoffgas bei Anwendung derselben Kette:

328.

Der specifische Magnetismus des Stickoxydgases findet sich hiernach:

0,488 0,479.

Aus II. und IV. ergiebt sich für die Anziehung von 1000 Stickoxydgas

163 159,

von 1000 Sauerstoffgas

344 351,

und hiernach für den specifischen Magnetismus des erstgenannten Gases bei gleichem Gewichte:

0,480 0,453.

Das Mittel aus den vier Beobachtungen giebt:

0,476.

17. Wenn wir bei mittlerem Barometerstande 570 und 534 für die Gewichte des die Glaskugel füllenden Sauerstoffgases und Stickoxydgases nehmen, Zahlen, die den specifischen Gewichten dieser Gase gut entsprechen, so leiten wir aus der letzten Zahl für den specifischen Magnetismus des Stickoxydgases bei gleichem *Volumen*, die folgende ab:

0,456.

Ueberrascht von dem grofsen specifischen Magnetismus des Stickoxydgases, der nur wenig geringer ist, als wenn die beiden einfachen Gase, aus denen er besteht, nicht chemisch sondern nur mechanisch verbunden wären, mögen wir uns nach den sonstigen charakteristischen Eigenschaften desselben fragen, und finden dann diejenigen, dafs es aus gleichen Volumen Sauerstoffgas und Stickoxydgas besteht, bei deren Verbindung keine Contraction stattfindet.

18. Es ist ferner auch, *der entschiedene Magnetismus der gasförmigen salpetrigen Säure* $\dddot{N}$, die man erhält, wenn man vier Volumen Stickoxydgas und ein Volumen Sauerstoffgas zusammenbringt, durch die vorstehenden Beobachtungen auf unzweideutige Weise festgestellt. Aber eine

genaue Bestimmung desselben hat unerwartete Schwierigkeiten dargeboten.

Bei der Mengung über Quecksilber giebt die II. Versuchsreihe für den specifischen Magnetismus der salpetrigen Säure bei gleichem Volumen:

0,342 [1])

Es verhält sich derselbe also zu dem aus derselben Versuchsreihe abgeleiteten specifischen Magnetismus des Stickoxydgases wie

3 : 4.

Bei gleichem Gewichte ist, nach II., der specifische Magnetismus der salpetrigen Säure

0,226.

19. Da salpetrige Säure und Unter-Salpetersäure so wenig stabile Verbindungen sind, dafs beim Zutreten von Sauerstoffgas salpetrige Säure $\dddot{N}$ sogleich in Unter-Salpetersäure $\ddddot{N}$, und beim Zutreten von Stickoxydgas diese sogleich in jene sich verwandelt; da es ferner bei der Bildung dieser beiden Säuren, bei derselben Proportion von Stickoxydgas und Sauerstoffgas, einerlei ist, ob dieses allmälig zu jenem oder jenes allmälig zu diesem tritt, so erscheint es am natürlichsten anzunehmen, dafs so lange in der Verbindung auf ein Volumen Sauerstoffgas mehr als vier Volumen Stickoxydgas kommen, nur salpetrige Säure $\dddot{N}$ mit Ueberschufs von Stickoxydgas $\ddot{N}$ sich bildet; dafs wenn mehr als zwei und weniger als vier Volumen Stickoxydgas auf ein Volumen Sauerstoffgas kommen, die beiden Säuren $\dddot{N}$ und $\ddddot{N}$ in gegebenem Verhältnisse beide entstehen, und dafs endlich, wenn weniger als zwei Volumen Stickoxydgas in der Verbindung sich finden, nur die hö-

1) Diese Zahl und die aus ihr abgeleitete sind offenbar zu grofs. Denn ein Theil des Gases hat sich wahrscheinlich in Folge von etwas Wasser, das durch die angewandten Trocknungs-Mittel nicht fortgeschafft werden konnte, zersetzt. Dafür spricht auch das zu kleine specifische Gewicht des Gases (nach der Berechnung mufste die Kugel statt 848 nahe 900 fassen), so wie der Umstand, dafs die Oberfläche des das Gas absperrenden Quecksilbers nicht ganz unangegriffen blieb.

here Säure $\dddot{N}$ mit überschüssigem Sauerstoffgase sich bildet. Diese Annahmen müssen sich bestätigt finden, wenn wir die Mischungen, wie wir sie in der Glaskugel gemacht haben, magnetisch bestimmen. Wenn diese Bestimmungen bei solchen Mischungen so sicher wären, wie beim reinen Sauerstoffgase, so könnten wir daraus den specifischen Magnetismus der beiden in Rede stehenden sauren Gase mit grofser Genauigkeit ableiten. Den beiden später unternommenen Versuchsreihen V. und VI. schenke ich, der sorgfältigeren Trocknung der Gase und der Glaskugel wegen, ein viel gröfseres Vertrauen als den übrigen. Die Resultate stellen wir in den folgenden beiden Tabellen zusammen, wobei wir in Uebereinstimmung mit der 17. Nummer angenommen haben, dafs 534 Stickoxydgas $\frac{1}{4}.570$ Sauerstoffgas fordern, um salpetrige Säure, und $\frac{1}{2}.570$ Sauerstoffgas um Untersalpetersäure zu bilden.

V.

		Anziehung	
		berechn.	beob.
1.	$532\ddot{N}$		82
2.	$532\ddot{N} + 108O = 129\ddot{N} + 511\dddot{N}$	50	47
3.	$532\ddot{N} + 243O = 187\dddot{N} + 588\ddddot{N}$	12	17
4.	$532\ddot{N} + 352O = 816\ddddot{N} + 68O$	24	27
5.	$532\ddot{N} + 510O = 816\ddddot{N} + 226O$	80	78

VI.

1.	$564O$		200
2.	$564O + 158\ddot{N} = 480O + 242\ddddot{N}$	170	173
3.	$564O + 366\ddot{N} = 369O + 561\ddddot{N}$	131	140
4.	$564O + 686\ddot{N} = 198O + 1052\ddddot{N}$	70	75.

20. In diesen Tabellen ist da, wo das Gasgemenge aus Unter-Salpetersäure und überschüssigem Sauerstoffgase besteht, die berechnete Anziehung diejenige, welche der Menge dieses Sauerstoffgases entspricht. Hierbei ist in der zweiten Tabelle für die Anziehung des Sauerstoffgases die

beobachtete, in der ersten dagegen für die Anziehung des Sauerstoffs der Kugel bei dem stattfindenden Barometerstande, in runder Zahl 200 genommen. Die innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Uebereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung beweiset, *dafs die Unter-Salpetersäure nicht mehr merklich magnetisch ist.*

21. Die genommenen relativen Mengen von Sauerstoffgas und Stickoxydgas sind nicht vortheilhaft zur genauen Bestimmung des specifischen Magnetismus der salpetrigen Säure. Zum Behuf dieser Bestimmung können wir die indifferente Unter-Salpetersäure in V, 3 ganz vernachlässigen. Aber hier haben die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler auf das Resultat einen zu grofsen Einflufs. In V, 2 können wir den Magnetismus von 129 $\dddot{\bar{\mathrm{N}}}$, für den sich die Anziehung 20 ergiebt, von der beobachteten Anziehung 47 in Abzug bringen, wonach 511 $\dddot{\bar{\mathrm{N}}}$ der Anziehung 27 entspricht. Dieses giebt für das die Kugel bei gewöhnlichem Luftdrucke füllende Gas, dessen Gewicht 902 ist, die Anziehung 48; wonach sich bei gleichem Volumen der specifische Magnetismus des Stickoxydgases und der salpetrigen Säure wie 82 zu 48 oder wie

$$3:1,78$$

verhält. Eine (beobachtete) Anziehung von 3 Gewichtstheilen mehr, die nur 0,3 Milligramm betragen, würde dieses Verhältnifs auf

$$3:2$$

bringen.

22. Wenn wir dieses Verhältnifs als das richtige nehmen, *so finden wir den specifischen Magnetismus der salpetrigen Säure gerade so, als wenn dieselbe ein blofses Gemenge von Stickoxydgas und Unter-Salpetersäure wäre.* Es ist nämlich:

$$1 \text{ Vol. } \dddot{\bar{\mathrm{N}}} = \tfrac{1}{3}\left[4 \text{ Vol. } \dot{\mathrm{N}} + 1 \text{ Vol. O}\right]$$
$$= \tfrac{1}{3} \text{ Vol. } \ddddot{\mathrm{N}} + \tfrac{2}{3} \text{ Vol. } \ddot{\bar{\mathrm{N}}},$$

und hiernach würde sich das obige Verhältnifs ergeben, wenn

wenn wir allein das Stickoxydgas in dem Gemenge als magnetisch wirksam betrachten.

Nach aller Analogie in Beziehung auf magnetische Anziehung ist die gasförmige Unter-Salpetersäure $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ *eine wirkliche chemische Verbindung;* wenn sie ein Gemenge wäre, in dem salpetersaures Gas *nicht* chemisch verbunden vorkäme, so müfste sie einen entschiedenen Magnetismus zeigen. Aber höchst merkwürdiger Weise erhalten wir so wenig aus der bei ihrer Bildung stattfindenden Contraction der Gase, als aus *dem magnetischen Verhalten* ein Criterium dafür, dafs die, Salzverbindungen eingehende, salpetrige Säure, nicht ein blofses Gemenge von Stickoxydgas und Unter-Salpetersäure, sondern eine wirkliche chemische Verbindung ist.

Hiernach können wir denn auch, eben so wenig als aus der stattfindenden Contraction, aus der Gröfse der magnetischen Anziehung nicht erkennen, ob sich bei vorwaltendem Stickoxydgase durch den allmäligen Zutritt von Sauerstoffgas salpetrige Säure oder Unter-Salpetersäure bildet.

23. In der ersten der beiden vorstehenden Tabellen ist die *berechnete* Anziehung diejenige, welche sich ergiebt, wenn wir der salpetrigen Säure bei gleichem Volumen einen specifischen Magnetismus beilegen, der zwei Drittheil des specifischen Magnetismus des Stickoxydgases ist, oder was zu gleichem Resultate führt, wenn wir annehmen, dafs, auch bei überschüssigem Stickoxydgase, sogleich Unter-Salpetersäure sich bildet. Die Rechnung stimmt mit der Beobachtung gut überein.

Wenn (durch Gegenwart von Wasser) eine theilweise Zersetzung der beiden sauren Gase stattgefunden hat, so mufs die Berechnung kleinere Zahlen liefern als die Beobachtung. Dieses findet bei den Versuchsreihen III und IV. in gröfserm Maafse statt, als dafs es auf Beobachtungsfehler in der Bestimmung der magnetischen Anziehung zu schieben sey.

24. Salpetrige Säure und Unter-Salpetersäure lassen sich beide durch eine Kältemischung leicht condensiren. Der Gedanke lag also nahe, die Gase, um sie rein zu erhalten, aus den condensirten Flüssigkeiten zu nehmen. Mehr aber als diese Rücksicht bewog mich eine andere die Condensation dieser Gase zu unternehmen. In der salpetrigen Säure bot sich die erste Gelegenheit dar auf die in die innerste Natur des Magnetismus eingreifende Frage eine Antwort zu suchen, *ob die magnetische Anziehung eine Molecularwirkung sey, unabhängig von dem Aggregatzustande*; ob insbesondere ein magnetisches Gas, nachdem es condensirt worden, seinen Magnetismus in der Art behält, dafs wenn das Gas nach der Condensirung etwa 500 Mal dichter wird, ein mit der Flüssigkeit angefülltes Volumen noch 500 Mal stärker vom Magneten angezogen wird, als wenn dasselbe Volumen mit dem Gase angefüllt ist. Keine andere Analogie liegt hier vor, als dafs diamagnetische Körper, wie Schwefel und Phosphor, nicht merklich ungleich diamagnetisch sind im festen und flüssigen Zustande.

25. Die Unter-Salpetersäure wurde unter gleichzeitiger Entwickelung von Sauerstoffgas aus sorgfältig getrocknetem Bleioxyde dargestellt, und in einer Kältemischung von unter -20° condensirt. In der Kälte war die Flüssigkeit wasserhell, bei 0° gelb und bei der äufsern Temperatur schon rothgelb. Die Flüssigkeit verhielt sich entschieden *diamagnetisch*. Dieser Diamagnetismus aber nach dem Verhältnifs der Masse auf das entsprechende Gas übertragen, würde dieses Gas, bei unseren Beobachtungsmitteln indifferent gegen den Magneten machen.

Das aus der Flüssigkeit durch ein erstes Oeffnen des dieselbe absperrenden Hahnes in die etwas abgekühlte Glaskugel überfüllte Gas zeigte eine magnetische Anziehung von 25. Die Kugel wurde mehrere Tage mit ihrer Füllung zurückgelegt. Es zeigte sich in derselben eine Spur von Flüssigkeit und beim Oeffnen eine Spannung des Gases, das zum Theil, unter Verschwinden der Flüssigkeit,

herausströmte. Die Temperatur betrug 22°, das Gewicht des in der Kugel zurückgebliebenen Gases, das später durch Evacuirung bestimmt wurde, 1282. Die nun wiederum über den Magnetpolen aufgehängte Glaskugel wurde, bei einer Belastung von 5 Gewichtstheilen in einer Entfernung von 2^{mm}, längere Zeit gehalten, ging dann aber zu den Polen hin, tanzte auf denselben auf und ab, dabei immer aber nur kleine Ausschläge machend.

Die ursprünglich beobachtete Anziehung schien hiernach von Sauerstoffgas herzurühren, das von der flüssigen Unter-Salpetersäure absorbirt und beim Ueberfüllen des Gases zuerst wieder abgegeben worden war. Um diese Vermuthung zu bestätigen, wurde die Flüssigkeit durch Anwendung von Kälte gröfstentheils überdestillirt und am Ende dieser Destillation, die Glaskugel mit dem sich entwickelnden Gase, bei sorgfältigem Ausschlusse von Luft und Feuchtigkeit, gefüllt. Die Anziehung des Gases betrug beim Aufliegen der Kugel auf den Magnetpolen höchstens 3 unserer Gewichtseinheiten; bei einem Abstande von 2^{mm} war durchaus keine Wirkung mehr bemerkbar. Die zurückgebliebene und die überdestillirte Flüssigkeit hatten sich in keiner Weise geändert.

26. Es scheint mir wahrscheinlich, dafs das *reine* Gas $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ nicht mehr merklich vom Magneten afficirt wird und dann spricht nichts dagegen, dafs es nicht (sehr schwach) diamagnetisch ist.

27. Um die salpetrige Säure zu condensiren wurde Stickoxydgas und Sauerstoffgas in getrennten gläsernen Gasometern über Wasser entwickelt, und das Ausströmen aus beiden durch Wasserdruck so regulirt, dafs von dem erstgenannten Gase dem Volumen nach etwas mehr als das Vierfache des andern ausflofs. Die austretenden Gase wurden einzeln durch 600^{mm} lange Chlorcalcium-Röhren getrocknet, und traten dann durch enge Röhren in eine weitere, wo für die möglichste Mischung der Gase Sorge getragen worden war, und von da in den vorher getrockne-

ten Condensations-Apparat. Dieser war mit der Luftpumpe in Verbindung, so dafs der ganze innere Raum, bevor das Gas ausströmte, mit trockner Luft ausgespühlt und dann evacuirt werden konnte. Die weitere Glasröhre, in welcher die beiden Gase sich mischten, erhielt eine Temperatur, welche die Siedhitze ganz oder nahe erreichte. Während der Operation, die immer regelmäfsig von Statten ging, entwich fortwährend Stickoxydgas, das beim Eintritt in die Luft sich färbte. Die erhaltene Flüssigkeit war in der Kälte indigoblau, bei der gewöhnlichen Temperatur schon dunkelgrün. Wir konnten nicht anders annehmen, als dafs wir die als flüssige salpetrige Säure beschriebene Flüssigkeit gewonnen hatten.

Gespannt eine bedeutende magnetische Anziehung zu erhalten, fanden wir uns sehr enttäuscht als sich unsere grüne Flüssigkeit in ähnlichem Maafse als die rothe *diamagnetisch* verhielt. Und ebenso verhielt sie sich auch dann noch, wenn sie sorgfältig überdestillirt wurde. Die überdestillirte Flüssigkeit war heller grün als die ursprüngliche. Als etwa nur noch ein Viertheil der Flüssigkeit übrig geblieben, hatte dieselbe das Ansehen der condensirten Unter-Salpetersäure, erhielt aber nach einigen Tagen wieder eine grünliche Färbung.

Das Gas aus unserer grünen Flüssigkeit zeigte die unerwartet schwache Anziehung 18. Beim Oeffnen des Hahnes der Glaskugel fand eine Spannung statt, 234 Gewichtstheile Gas entwichen, und mit ihnen verschwand die Spur von Flüssigkeit, welche sich gebildet hatte. Die Anziehung des zurückgebliebenen Gases betrug noch

15.

Ich glaube aus diesen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs weder unsere Flüssigkeit noch das aus ihr genommene Gas reine salpetrige Säure ist. Allgemeinere Folgerungen zu ziehen möchte voreilig seyn und sich, von meinem Standpunkte aus, nicht geziemen.

Bonn, den 12. August 1851.

II. *Eine wesentliche Verstärkung des magneto-elektrischen Rotations-Apparats etc. von Dr. Sinsteden.*

Man hat mehrseitig den magneto-elektrischen Rotations-Apparat dadurch verstärkt, dafs man seine Inductionsrollen, anstatt sie einem Magneten gegenüber rotiren zu lassen, zwischen die Pole zweier Magnete umlaufen läfst, so dafs diese Rollen an ihren beiden Enden von sich gegenüberstehenden entgegengesetzten Magnetpolen inducirt werden.

Hr. Stöhrer ist dann noch weiter gegangen und hat drei Magnete verwandt, deren sechs Polen er sechs Inductionsrollen gegenüberstellte. Endlich hat er diese sechs Inductionsrollen von beiden Enden her von zwölf Magnetpolen induciren lassen, die sich je zwei von entgegengesetzter Polarität gegenüberstehen, und die Inductionsrollen zwischen sich nehmen. Bei allen diesen Vorrichtungen stellen sich die Inductionsrollen, so viele vorhanden sind, alle gleichzeitig den Magnetpolen gegenüber und verlassen auch alle gleichzeitig die Pole, die nun frei stehen und unthätig sind, bis die Rollen sich ihnen wieder gegenüberstellen. In einer und derselben Zeit entstehen daher in allen Rollen nur primäre, in einer andern Zeit in allen nur Gegenströme. Nur allein bei dem colossalen Woolrich-schen Apparat ist die Einrichtung getroffen, dafs während acht Inductionsrollen sich den Magnetpolen gegenüberstellen, andere acht Inductionsrollen die Pole verlassen, so dafs also gleichzeitig in den acht ersten Inductionsrollen der primäre Inductionsstrom — durch das Magnetischwerden der Eisenkerne erzeugt, — entsteht, und in den anderen acht freistehenden Inductionsrollen der Gegenstrom — durch das Verschwinden des Magnetismus der Eisenkerne erzeugt, — Statt hat.

Der wesentliche Unterschied dieses Woolrich'schen Apparats von den früheren ist daher der, dafs doppelt so viele

Inductionsrollen, als Magnetpole oder Magnetpolenpaare, vor den Magneten rotiren, und dafs also in derselben Zeit, wo die halbe Anzahl Rollen sich von den Magnetpolen entfernt, zugleich die andere halbe Anzahl Rollen sich ihnen gegenüberstellt, so dafs die Magnetpole zu keiner Zeit der Rotation des Inductors unthätig sind. Der grofse Gewinn einer solchen Einrichtung leuchtet ein und besteht im Allgemeinen darin, dafs einmal eine doppelt so grofse Eisenmasse und eine doppelt so grofse Kupferdrahtmasse zum Inductor verwandt ist, und dafs zweitens der Gesammtinductionsstrom aus doppelt so vielen Strommaximen der einzelnen Inductionsrollen componirt wird, die in der Zeit noch einmal so nahe aufeinanderfolgen als bei den früheren Maschinen, die nur ebensoviele Inductionsrollen, als Magnetpole oder Magnetpolenpaare hatten, welche doppelt so weit auseinander standen. Der Gesammtinductionsstrom des Woolrichschen Apparats wird also doppelt so grofs und seine *Dis*continuität um die Hälfte verringert. Man hat zwar schon längst bei einmagnetigen Maschinen an einer kreuzförmigen Ankerplatte vier Inductionsrollen angebracht, von denen denn immer, wenn zwei Rollen die beiden Magnetpole verliefsen, die beiden anderen Rollen sich ihnen gegenüberstellten; allein diese vier Inductionsrollen sind nie benutzt worden, um alle gemeinschaftlich zu *einem einzigen Gesammtstrom* zusammenzuwirken, sondern das eine Paar Rollen hatte eine kurze dicke Inductionsspirale und gab einen wenig gespannten, grofsen Strom zu physikalischen Zwecken, das andere Paar hatte eine lange dünne Spirale, und gab einen zweiten stark gespannten Strom zu physiologischem Gebrauch. Beide verschiedenartige Ströme wurden durch die Commutatorwalzen und Federn auch in zwei verschiedene, von einander getrennte Strombahnen geleitet.

So viel ich weifs, ist der Woolrich'sche Apparat noch nirgend genau und vollständig beschrieben worden; bei der Voraussetzung aber, dafs die immer gleichzeitig entstehenden acht primären und acht Gegenströme der 16 Inductionsrollen nicht in zwei verschiedene, von einander getrennte

Strombahnen geleitet sind, sondern dafs alle zusammen *einen einzigen Gesammtstrom* componiren, ist es voraussichtlich unbedingt nothwendig, dafs dann der Anfang, die Dauer und das Ende der Ströme aller 16 Inductionsrollen *gleichzeitig* stattfinden mufs, weil man entgegengesetzten Falls gewifs nicht die Summe aller dieser Stromtheile, sondern vielleicht nur ihre Differenz zur wirklichen Verwendung erhalten würde. Diefs war denn auch das Hauptziel, welches ich im Auge behielt bei einem Versuche, den ich machte, *einem* hufeisenförmigen Magneten gegenüber *vier ganz gleiche* Inductionsrollen rotiren zu lassen, die *alle vier zu einem* Gesammtstrome hinwirken sollten. Dieser Versuch, den Inductionsstrom des magneto-elektrischen Rotations-Apparats zu verstärken, nicht wie es bisher geschehen war, durch Vermehrung der Magnetpole und der ihnen in *gleicher* Anzahl gegenüberstehenden Inductionsrollen, wodurch die Maschine sehr complicirt wird, sondern durch *alleinige Verdoppelung* der *Inductionsrollen*, hat mir ein sehr günstiges Resultat gegeben. Denn nachdem ich meine *einmagnetige* Maschine mit den *vier* Inductionsrollen versehen habe, wobei sie beinahe eben so einfach geblieben ist, wie sie früher war, leistet sie mehr als doppelt so viel, wie vorher mit zwei Inductionsrollen, und überhaupt mehr, als unsere stärksten bisher bekannt gewordenen zusammengesetzten Maschinen.

Im Voltameter mit blanken, nicht mit Platirschwarz überzogenen Platinplatten, welche 15 Linien lang und 9 Linien breit sind, erhalte ich jetzt in einer Minute $2\frac{2}{3}$ Kubikzoll gemischter Gase, also mehr als die neuste Stöhrersche Maschine mit 3 Magneten und 6 Inductionsrollen, welche in 92 Sekunden 3 Kubikzoll gemischter Gase liefert (Vergl. Pogg. Ann. Bd. 77. S. 470). —

Ein Elektromagnet, dessen Drahtspirale der Inductionsspirale des Rotations-Apparats noch sehr wenig angemessen ist, und dessen Polflächen nur sehr unvollkommen sich der Ankerfläche anschliefsen, trägt durch den Rotations-Apparat erregt dennoch über 400 Pfd. Ein kleiner Elektromagnet

von nur 2 Zoll 3 Linien Länge der Schenkel, trägt durch den Rotations-Apparat erregt, 2 Centner.

Das Eisen des gröfsern Elektromagnets hat die Dimensionen der Eisenkerne der vier Inductionsrollen zusammengenommen. Jeder Schenkel ist nämlich 5 Zoll lang und $1\frac{1}{2}$ Zoll dick. Die Polflächen sind aufgestaucht und haben dadurch einen Durchmesser von 1 Zoll 9 Linien. Die Inductionsspirale besteht aus 1^{mm} dicken und mit Seide umsponnenen Kupferdraht, der doppelt genommen jeden Schenkel auf die Länge von 4 Zoll 4 Linien, in vier übereinander liegenden Lagen umgiebt. Die Doppelspirale des einen Schenkels ist hinter der des andern Schenkels mit dem Elektromotor verbunden. Der Anker ist 1 Zoll 9 Linien breit, $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch, und liegt mit seiner ganzen Fläche an den Polflächen an. — Da ich nach vorläufig angestellten Versuchen nicht annehmen durfte, dafs der durch den Strom des Rotations-Apparats erregte Magnetismus in die ganze Dicke der Eisenkerne des Elektromagneten und zwar bis zu einer gewissen magnetischen Sättigung eindringen würde (Vergl. v. Feilitzsch über das Eindringen des Elektromagnetismus in weiches Eisen. Pogg. Ann. Bd. 80, S. 322); so bohrte ich die Mitte der Polflächen in einem Kreise von 10 Linien Durchmesser bis auf Kartenblattsdicke aus, so dafs die den Anker berührenden Polflächen 5 Linien breite Ringe bilden. Die nicht wirksamen Theile der Polfläche würden nämlich jedenfalls veranlassen, dafs sich der Anker an die wirksamen Flächen derselben weniger stark andrückte; sind jene dagegen weggenommen, so kommt der ganze Druck der magnetischen Attraction nur allein auf die wirksamen Flächentheile, und deshalb wird die Ankerfläche sich an diese um so kräftiger anschmiegen. Leider wurde mir die Abhandlung von Hrn. v. Kolke (Pogg. Ann. Bd. 81, S. 321.) zu spät bekannt, sonst hätte ich diese Kreise nicht concentrisch mit dem Umfange der Polflächen ausgebohrt, sondern mehr nach aufsen hin, so dafs die den Anker berührenden Ringe der Polflächen da am breitesten geworden wären, wo die beiden Polflächen sich am nächsten ste-

ben, und am schmalsten, wo sie sich am entferntesten sind. Demohnerachtet aber gewann ich doch durch das Wegnehmen des Eisens aus der Mitte der Polflächen gegen einen halben Centner an Tragkraft.

Um das, wegen unvollkommenen Abschleifens, wenig genaue Anschliefsen des Ankers an die Polflächen bei der Untersuchung der Tragkraft des Elektromagnets mehr aufser Einflufs zu setzen, machte ich einige Versuche über seine Tragkraft, wenn der Anker in kleinen Entfernungen von den Polen gehalten wird. Damit diese Versuche mit schon bekannten einigermafsen vergleichbar seien, wählte ich Maschinenpapier, von dem 30 Blätter, ziemlich stark zusammengeprefst, eine Linie rhein. betragen; zwei Blätter von diesem Papier zwischen Anker und Pole gelegt, hält dieselben dann $\frac{1}{15}$ Linie von einander entfernt. Gerade so viel beträgt der Abstand des Ankers vom Pole in Versuchen, die Hr. Dub in diesen Annalen Bd. 81, S. 46 bekannt gemacht hat, wo er S. 71 sagt: „Um wenigstens eine einigermafsen absolute Bestimmung zu geben, kann ich sagen, dafs unter allen von mir angestellten Versuchen keine Anziehung ist, welche in einer Entfernung von $\frac{1}{180}$ Zoll ($=\frac{1}{15}$ Linie) gröfser, als die Hälfte der in Berührung oder kleiner als $\frac{1}{4}$ derselben wäre."

Das Resultat meiner Versuche war nun folgendes:

Wenn ein Papierblatt zwischen den Polen und dem Anker lag, also bei einer Entfernung derselben von $\frac{1}{30}$ Linie, trägt der Elektromagnet, durch den Rotations-Apparat erregt, 316 Pfund; wenn zwei Blätter zwischen lagen, also bei $\frac{1}{15}$ Linie Entfernung, 260 Pfund. Auf grofse Genauigkeit dieser Versuche konnte es hier nicht ankommen, weshalb ich auch nur runde Pfunde angegeben habe; bei häufiger Wiederholung derselben habe ich aber immer ganz nahe dasselbe Resultat erhalten. Wollte man nun den oben angeführten Schlufs, den Hr. Dub aus seinen Untersuchungen gezogen hat, auf das von mir gefundene Ergebnifs anwenden, so würde mein Elektromagnet, der bei $\frac{1}{180}$ Zoll Entfernung des Ankers von den Polen 260 Pfund

trägt, bei unmittelbarer Berührung mindestens das Doppelte tragen, also wenigstens 520 Pfund. Es können indessen die Versuche des Hrn. Dub mit den meinigen dennoch nicht wohl verglichen werden, weil derselbe nicht hufeisenförmige Elektromagnete, sondern gerade Stäbe angewandt hat, bei denen ohne Zweifel in dieser Hinsicht ein anderes Verhältnifs, als bei Hufeisenmagneten statt hat. Dagegen scheinen die hierher gehörigen Versuche von Hrn. Kramer in Kiel mit hufeisenförmigen Elektromagneten angestellt zu seyn (Vergl. Bericht über die neuesten Fortschritte, von Dr. J. Müller S. 487). Diesen Kramerschen Untersuchungen zufolge würde mein Elektromagnet, in unmittelbarer Berührung, noch weit über 520 Pfund tragen. Einen genauen Vergleich kann ich nicht anstellen, weil mir nur der Müllersche Auszug der Kramerschen Abhandlung vorliegt, die Tragkraft bei einer Ankerentfernung von 3 Papierdicken, die nahezu $\frac{1}{13}$ Linie betragen würde, hier aber nicht angegeben ist. Abgesehen von diesen Vergleichen, so geht im Allgemeinen aus meinen Versuchen doch hervor, wie höchst tauglich der magnetoelektrische Strom ist zur Erregung eines Elektromagnets, weshalb zu verwundern, dafs in der Telegraphie bisher von dem magneto-elektrischen Rotations-Apparat nicht allgemeiner Gebrauch gemacht worden ist.

Ich kann hier nicht unterlassen, auf den Umstand aufmerksam zu machen, dafs der Stahlmagnet meines Apparats, der eine constante Tragkraft von 200 Pfund hat, einen Inductionsstrom erregt, der seinerseits einen Elekromagneten bis über das Doppelte dieser Tragkraft erregt. Dieser Umstand an sich ist schon bemerkenswerth, aber er scheint auch ein Mittel zu bieten, von einem *einzigen Stahlmagneten aus* die magneto-elektrischen Ströme bis ins Ungeheure zu steigern. Liefse man nämlich vor den Polen dieses durch den magneto-elektrischen Rotations-Apparat erregten Elektromagneten abermals vier Inductionsrollen rotiren, deren Eisenkerne und Spiralen seiner Attractionskraft von 500 Pfund angemessen wären, so würde man von diesen

vier Inductionsrollen einen Strom erhalten, dessen Stärke voraussichtlich mindestens wieder doppelt so grofs, als der des ersten Apparats seyn würde, der mithin im Voltameter 6 Kubikzoll Knallgas in einer Minute entwickeln und einen Elektromagneten von angemessener Gröfse bis zur Tragkraft von 1000 Pfund anregen würde. Nichts hindert, diesem zweiten Elektromagneten gegenüber abermals vier angemessene Inductionsrollen rotiren zu lassen, deren Inductionsstrom einen dritten Elektromagneten erregte, diesem abermals Inductionsrollen gegenüber zu stellen und mit dieser Anordnung fortzufahren, so lange man noch Herr über Masse und Gewicht ist. Auf diese Weise würde man sehr bald Inductionsströme erhalten, welche die Ströme der riesenhaftesten hydroelektrischen Apparate von Childern und Hare weit hinter sich liefsen. Ihre Erzeugung kostete nichts, als die Kraft, die nöthig ist, die Inductoren in rotirende Bewegung zu setzen, und da bei diesen Elektromagneten kein Polwechseln stattfindet, dieselben vielmehr stets constant geladen bleiben, so fände keine Störung durch die Coërcitivkraft des Eisens und keine störende Rückwirkung des Eisens auf die Spirale und der Spirale auf das Eisen statt. Diese so zu einer enormen Stärke gesteigerten magnetoelektrischen Ströme würden denn auch an Stelle der kostspieligen hydro-elektrischen Ströme bei *Kraftmaschinen* zu verwenden seyn, vor denen sie den wichtigen Vorzug hätten, dafs sie gar keine laufenden Kosten, durch Verbrauch von Zink und Säuren, verursachten.

Kupferfäden, 8″ lang, etwas dickere Stahldrähte, 6″ lang, durch Aufrollen auf eine Stricknadel zu kleinen Spiralen geformt, erglühen durch den Inductionsstrom der Maschine augenblicklich ihrer ganzen Länge nach, schmelzen ab oder verbrennen Funken sprühend. — Sechs Zoll lange Platindrähte, $\frac{1}{18}$ Linie dick, zu Spiralröhrchen gewunden, weifsglühen ihrer ganzen Länge nach und geben ein blendendes Licht. Häufig schmolzen sie ab, konnten aber sehr leicht wieder aneinander geschmolzen werden. Das Erglühen aller dieser Drähte ging immer von ihrer Mitte aus, es

möchte der Strom gleiche oder alternirende Richtung haben. Auch fand stets in der Mitte das Durchschmelzen des Platindrahts Statt. Ein Stückchen Granat, in die Mitte des Röhrchens gebracht, schmolz vollständig, so dafs es zwischen die Drahtwindungen wie ein Tropfen Wasser zerflofs. Ein in das Spiralröhrchen geschobenes Stückchen Porcellan rundete sich an den scharfen Kanten ab, was aber wohl nur von der leichter schmelzbaren Glasur abhing; zu einem wirklichen Schmelzen konnte es aber nie kommen, weil immer vorher der Platindraht schmolz. Da mir nicht verschiedene Dicken des Platindrahts zu Gebote standen, um daraus ein Röhrchen zu bilden, das gerade nur zur höchsten Weifsglühhitze käme, ohne zu schmelzen, so erreichte ich diesen Zweck dadurch, dafs ich einen Platindraht-Spiralröhrchen, von dem zu leicht schmelzenden Drahte gemacht, in eine dünne Kalkmilch tauchte und es dann in einer Flamme trocknete und ausglühte. Der dünne Kalküberzug haftete recht gut auf dem Platindraht, der nun bei häufigem Gebrauch nicht mehr schmolz und wie mir schien ein noch blendenderes Licht verbreitete, als ein matter Platindraht. Von einem $\frac{1}{3}$ Millimeter dicken Platindrahte kamen 2 Zoll zu starkem Glühen, ohne aber bis zu dem eigentlichen Weifsleuchten zu kommen.

Diese Versuche, welche alle mit einer und derselben Combination der Inductionsspirale, die, beiläufig gesagt, auf drei verschiedene Weisen bewerkstelligt werden kann, gemacht sind, mögen als ein ungefähres Maafs der Wirksamkeit meiner neuen Maschine angesehen werden; sie zeigen, dafs eine *ein*magnetige Maschine sehr viel mehr leisten kann, als man bisher von ihr erlangt hatte, und es dürfte daher für Viele von Interesse seyn, die genaue Einrichtung derselben kennen zu lernen. Ich erlaube mir deshalb hier eine nähere Beschreibung derselben zu geben.

Um mich in nachfolgenden Zeilen möglichst bestimmt und kurz ausdrücken zu können, mufs ich das Urschema des magnetischen Inductions-Apparats herstellen, wie es Faraday zuerst in seiner gröfsten Einfachheit construirte:

Auf ein Papprohr ist eine lange Inductionsspirale gewickelt, deren beide Enden durch ein geeignetes Galvanometer geschlossen sind; diese Inductionsrolle steht aufrecht auf einem Tisch. Wird der Pol eines kräftigen Magnetstabes von oben durch das Papprohr in die Inductionsspirale gesteckt, so zeigt die Galvanometernadel einen in der Inductionsspirale entstehenden Strom an. Dieser Strom beginnt, wenn der Magnet eben an den obern Eingang der Inductionsrolle ankommt, wächst, je tiefer er eindringt und erreicht sein Maximum, wenn der Magnet an das untere Ende der Inductionsrolle angekommen ist und auf dem Tisch steht. Hiermit hat der Strom sein Ende erreicht, und so lange der Magnet ruhig stehen bleibt, ist kein Strom in der Spirale.

Ich will fortan diesen *primären Inductionsstrom* in seinen *wachsenden* Momenten bezeichnen mit:

$$\ldots o\; a'\; a''\; A\; o \ldots$$

So wie darauf der Magnetstab beginnt aus der Inductionsspirale wieder herausgezogen zu werden, zeigt die Galvanometernadel wieder den Beginn eines Stromes an, der die entgegengesetzte Richtung des ersten hat. Dieser Strom *wächst*, je mehr der Magnet sich der Eingangsöffnung der Rolle wieder nähert, und erreicht sein Maximum, wenn der Magnet hinausfährt, womit er denn auch wieder sein Ende erreicht hat. Der Ausdruck für diesen in seinen *aufeinanderfolgenden Momenten sich ebenfalls steigernden Gegenstromes* sei:

$$\ldots o\; b\; b'\; b''\; B\; o \ldots$$

Da die *Dauer* dieser Ströme also so lange währt, wie der Magnetstab sich innerhalb der Rolle bewegt, so würde man dadurch, dafs man den Magnetstab recht rasch hintereinander in die Rolle hinein und wieder hinausschöbe, ohne ihn längere Zeit weder darin stehen, noch ihn auch über der Rolle in der Luft schweben zu lassen, die einzelnen *primären* und *Gegenströme* möglichst *contiguirend* erhalten, so dafs sie, wenn der Magnet sein Spiel regelmäfsig fortsetzte, einen discontinuirlichen Strom darstellten, der in

seiner gröfsten Vollkommenheit einem continuirlichen Strome sehr nahe kommen würde. Aufser diesen *primären* und *Gegenströmen* wird nun noch durch Unterbrechung der metallischen Schliefsung der Inductionsspirale der *Extracurrent E* hervorgerufen. Wenn man nämlich in dem oben bezeichneten Apparate die beiden Enden der Inductionsspirale, anstatt sie mit dem Galvanometer zu verbinden, mit metallenen Handhaben versieht, und in jeder Hand einen derselben fafst, so empfindet man bekanntlich heftige Erschütterungen, wenn man dieselben *entweder fortwährend an einander gedrückt hält* und sie nur im Moment, wo sich der Strom *A* oder *B* ausbildet, *von einander entfernt* oder wenn man sie *nur in diesen Momenten schliefst* und *sogleich wieder öffnet.* Im *ersten Falle* geht im Moment der Oeffnung der metallischen Schliefsung der Spirale durch den eine Ueberschliefsung bildenden Körper *nur der Extracurrent AE* oder *BE ganz allein*; im *andern Falle* gehen aufser diesen Extracurrents *auch noch die Ströme a a' a'' A und b b' b'' B gröfstentheils,* nämlich bis zu dem Eintritt der nur sehr kurze Zeit dauernden metallischen Schliefsung der Spirale, auch durch den Körper. Nur wenn die Inductionsspirale sehr lang ist, werden der primäre und Gegenstrom *a a' a'' A* und *b b' b'' B* empfunden; die weit heftigeren Extracurrents werden dagegen auch bei kürzern Spiralen noch lebhaft gefühlt; doch ist der Extracurrent des primären Stromes *AE* immer schwächer, als der Extracurrent des Gegenstromes *BE* — wie diefs alles denn bekannt ist. Auch diese *Extracurrents* sind keineswegs *absolut momentan,* sondern sie haben eine ganz ansehnliche *Dauer*. Diefs zeigt sich deutlicher, wenn die Inductionsspirale des Rotations-Apparats sehr lang ist; dann sind nämlich die Funken, welche beim Oeffnen der Spirale, durch die intermittirende Feder, entstehen, nicht rund, „sondern sie fahren im Zickzack, wie Blitze über den Horneinsatz der Commutatorwalze leckend, gerade aus oder seitlich nach dem Metall der Walze, 4 bis 6 Linien weit,“ wie ich diefs schon in diesen Annalen Bd. 69, S. 353 angegeben habe. Diese 6 Li-

nien lange Funken beweisen, dafs mit dem Oeffnen der Spirale durch die intermittirende Feder der Extracurrent sich nicht in einem *absolut momentanen* Funken entladet, sondern dafs *viele Theilentladungen* hintereinander erfolgen, die an dem schon stattgehabten Funken selbst eine Leitung haben zwischen den getrennten und sich entfernenden Enden der Inductionsspirale der intermittirenden Feder nämlich, als dem einen Spiralende, und dem Metalle der Commutatorwalze, als dem andern Ende der Inductionsspirale. Es ist hier derselbe Hergang, wie beim Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen einer mächtigen Batterie: bei noch so grofser Annäherung der Kohlenspitzen entladet sich die Batterie nicht, haben diese sich aber erst berührt, so entladet sich die Batterie auch bei grofser Entfernung der Kohlenspitzen, indem der Strom seine Leitung in der feurigen Entladung selbst findet. Wie hier feinversprengte Kohlentheilchen diese Leitung vermitteln, so auch bei den 6 Linien langen Funken des Rotations-Apparats; denn auch dabei reifsen sich Massentheilchen ab, wie die intermittirende Stahlfeder zeigt, die in kurzer Zeit linienweise abbrennt.

Wenn man nun in der Absicht, viele einzelne Ströme zu einem grofsen Gesammtstrom zu vereinen, viele Inductionsspiralen aufstellte, in welchen sich eben so viele Magnetstäbe bewegten, aber so, dafs die halbe Anzahl derselben in die Spiralen hineinginge, während die andere halbe Anzahl sich herausbewegte, so leuchtet ein, dafs die Bewegungen dieser Magnete denn so geregelt werden müfsten, dafs die primären Ströme der einen halben Anzahl, und die Gegenströme der andern halben Anzahl der Inductionsspiralen in ihren *Anfängen*, ihrer *Dauer* und ihrem *Ende* der *Zeit nach genau zusammenfallen* und dafs endlich alle Stromtheile, je nach ihren Richtungen, so geleitet werden müfsten, dafs immer nur gleichgerichtete mit gleichgerichteten zusammenliefen, um *einen* Gesammtstrom zu bilden. Wäre diefs nicht der Fall, träfe vielmehr, um einen bestimmten Fall zu setzen, der schwache Anfang des primären Stroms *a* mit dem Strommaximum des Gegenstroms *B* in der Zeit zu-

sammen, so würde man nicht die Summe dieser beiden Stromtheile zur Verwendung erhalten, sondern nur etwa ihre Differenz; denn da die Drahtenden der verschiedenen Inductionsrollen in einer Hauptleitung zusammenmündeten, so würde der stärkere Strom sich theilen, indem er theilweise durch die Vorrichtung, durch die man den Gesammtstrom hindurchzuführen beabsichtigt, seinen Weg nähme, theilweise aber durch den Draht *der* Inductionsrolle, welche den schwachen Strom zuführt: es würde ganz dasselbe geschehen, was Statt findet, wenn man ein großes, reines, kräftiges hydro-elektrisches Element mit einem kleinen, schmutzigen, matten verbände, um z. B. einen Elektromagneten zu erregen: die Ströme dieser beiden ungleichartigen Elemente summiren sich nicht, sondern sie schwächen sich, indem der stärkere Strom sich verzweigt und seinen Weg nicht nur durch die Spirale des Elektromagneten, sondern zugleich auch durch das schwache Element nimmt. Nur wenn die Elemente gleich sind, summiren sich bekanntlich ihre Ströme zu einem doppelt so großen Gesammtstrom.

In Wirklichkeit dürfte sich mit der angeführten einfachsten Vorrichtung ein solcher aus vielen gleichzeitig eintretenden primären und Gegenströmen zusammengesetzter großer Strom nicht wohl bewerkstelligen lassen, wohl aber gelingt dieſs mit dem Saxton'schen Apparat, wenn man vor den Polen des Stahlmagnets anstatt *zwei*, *vier* Inductionsrollen rotiren läſst, wo sich dann in *einer und derselben Zeit* das *eine Paar Rollen* den Polen *nähert*, in der sich das *andere Paar von ihnen entfernt;* der Apparat muſs dann aber so construirt seyn, daſs alle oben geforderten Bedingungen genau erfüllt werden. Dieſs wird im Allgemeinen dadurch erreicht, daſs zwar die vier Inductionsrollen ganz symmetrisch gestellt sind, indem die Mittelpunkte der vier Eisenkerne genau in einem Kreise 90° auseinanderstehen, die beiden Magnetpolenflächen aber eine verschiedene Gestalt und Lage zu den Eisenkernen haben, wie Tafel I. Fig. 4 zeigt.

Die Saxton'sche Maschine unterscheidet sich von dem an-

angeführten ursprünglichen Faraday'schen Apparate wesentlich nur dadurch, dafs nicht statische Magnete in die Inductionsrollen ein- und ausgeschoben werden, sondern dafs weiche Eisenkerne in diesen Rollen stecken, die durch Annähern an die Magnetpole *erst Magnete werden,* und durch Entfernen von denselben *erst noch wieder aufhören müssen Magnete zu seyn.* Wenn der Pol eines statischen Magnets in die Inductionsrolle bis an ihr Ende eingeschoben ist, so hat damit die inducirende Wirkung desselben auf die Spirale vollständig ihr Ende erreicht; durch tieferes Hineinstecken oder durch längeres Verweilen in derselben, kann der Inductionsstrom nicht weiter verstärkt werden, denn der Magnet selbst kann dadurch nicht stärker werden: er hat seine äufserste Kraft verwendet. Ebenso, wenn der Pol des Stahlmagnets aus der Inductionsrolle vollständig herausgezogen ist, hat wiederum sogleich alle Einwirkung desselben auf die Spirale vollständig aufgehört, denn der jetzt leere Raum in der Spirale kann keinerlei etwa nachhaltige Wirkung mehr auf die Spirale ausüben.

Anders bei der Saxton'schen Maschine: nähert sich der äufserste Rand des Eisenkerns dem Magnetpol, so beginnt der Inductionsstrom; hat er sich mit seinem ganzen Umfange der Polfläche gegenübergestellt, so ist damit seine höchste magnetische Kraft und deren Einwirkung auf die Spirale noch nicht vollendet, weil der Eisenkern vermöge der selbst dem weichsten Eisen innewohnenden Coërcitivkraft nicht allsogleich die höchste magnetische Sättigung erlangt. Hierzu ist es nöthig, dafs der Kern eine *kleine Zeit mit seinem ganzen Umfang vor der Polfläche verweilt.* Da der Kern aber bei seiner Rotation nicht eine Zeit lang vor dem Pol stille stehen kann, so wird derselbe Zweck dadurch erreicht, dafs man die *Polfläche gröfser* macht als den Durchmesser des Eisenkerns; so lange sich dann derselbe mit seinem *ganzen Umfange* der Polfläche gegenüber bewegt, dauert die magnetische Einwirkung des Pols auf denselben in *gleicher Stärke* fort. Diefs mufs so lange geschehen, bis der Eisenkern seine magnetische Sättigung voll-

ständig erreicht hat, und mithin der Strom *A* in der Spirale vollständig entwickelt ist. Im nächsten Moment darauf mufs sein vorgehender Rand die Gränze der Polfläche überschreitend verlassen, womit dann nothwendiger Weise sein Magnetismus wieder ab- und der Strom *b* von entgegengesetzter Richtung in der Spirale seinen Anfang nimmt.

Je weiter darauf der Umfang des Eisenkerns über die Gränze der Polfläche hinausgeht, desto mehr nimmt sein Magnetismus ab — aber wenn er auch schon mit dem ganzen Umfange die Polflache vollständig verlassen hat, ist wieder wegen der Coërcitivkraft des Eisens, im Kern noch nicht sogleich aller Magnetismus erloschen, diefs geschieht auch erst wieder, nachdem der Kern sich eine kleine Strecke, der Polfläche gar nicht mehr gegenüber, fortbewegt hat. Hier ist jedoch der wichtige Umstand wohl zu berücksichtigen, dafs die Eisenkerne, indem sie sich von einem Pol zum entgegengesetzten bewegen, keinen *indifferenten* Raum durchlaufen, sondern dafs dadurch, dafs sie sich Polen nähern, die denselben Magnetismus haben, wie sie selbst, ihr Magnetismus viel *früher vernichtet* wird, als es geschehen wäre, wenn sie nicht in die Atmosphäre der mit ihnen selbst *gleichnamigen* Magnetismen gerathen wären. Wie es oben erforderlich war, dafs die Eisenkerne längere Zeit den Polen gegenüber verweilten, damit sie sich sättigen konnten, so ist es hier dagegen vortheilhaft, die Magnetpole und also auch die Eisenkerne *recht nahe aneinander zu rücken*, damit letztere um so schneller aus dem Bereich des einen Pols in den des entgegengesetzten übergehen, so dafs das *Verschwinden ihres Magnetismus möglichst beschleunigt wird* — denn auch von der Schnelligkeit dieses Verschwindens hängt die Stärke des Gegenstroms ab. An diesem Punkte der Rotation, wo die Eisenkerne ihren Magnetismus ganz verloren haben, hat denn auch der durch das Verschwinden des Magnetismus erzeugte Gegenstrom *B* alsbald sein Ende erreicht; hier mufs der Eisenkern dem entgegengesetzten Magnetpole schon ganz nahe stehen, damit er sogleich wieder magnetisch werde, und der sich jetzt ent-

wickelnde primäre Strom *a* möglichst nahe auf den eben beendigten Gegenstrom *B* folge, so daſs alle diese Stromtheile immer möglichst contiguirend werden.

Hätte man die Magnetpole eben so hoch oder nur um ein Geringes höher gemacht, als den Durchmesser der Eisenkerne und hätte man zu den Kernen ein Eisen von gröſserer Coërcitivkraft gewählt, so könnten die Eisenkerne bei *rascher Rotation nie ihre magnetische Sättigung erlangen;* denn wenn sie in demselben Augenblick, wo sie ganz der Polfläche gegenüberstehen, sogleich mit dem vorgehenden Rande ihres Umfanges den Pol schon wieder verlassen, so muſs ohne allen Zweifel ihr noch nicht völlig entwickelter Magnetismus *schon wieder abnehmen,* der Strom *A* bleibt also auch unentwickelt; haben ferner die Kerne keinen starken Magnetismus angenommen, so können sie auch keinen starken Magnetismus verlieren, von der Stärke des verschwindenden Magnetismus hängt aber die Gröſse des Gegenstroms *B* ab, folglich bleibt auch dieser unentwickelt. Der Gesammtstrom einer so eingerichteten Maschine kommt also nie zur gröſstmöglichsten oder zu derjenigen Stärke, die er bei zweckmäſsigerer Einrichtung erlangen würde; und was sonst die Stärke der Ströme so auſserordentlich vermehrt, die *Schnelligkeit der Rotation* nämlich, bringt dieser Maschine nur *beschränkten* Vortheil, weil mit *zunehmender Schnelligkeit* der Rotation die *magnetische Sättigung* der Eisenkerne nothwendig *immer mehr abnimmt,* weil sie immer kürzere Zeit vor den Polen verweilen.

In diesem wichtigen Umstande ist gewiſs vorzüglich auch der Grund zu suchen, daſs die Stromstärke solcher Maschinen nicht der Geschwindigkeit des Drehens proportional wächst, sondern in einem viel geringern Verhältniſs. Hr. E. Lenz, welcher den Einfluſs der Geschwindigkeit des Drehens bei diesen Maschinen untersuchte (Vergl. diese Ann. Bd. 76, S. 494), und hierbei eine zusammengesetzte Stöhrer'sche Maschine benutzte, bei welcher eben der Durchmesser der Magnetpole unbedeutend gröſser ist als der der Eisenkerne, hat diesen wichtigen Umstand noch unberück-

sichtigt gelassen. Bei diesen Untersuchungen wäre es vielleicht nöthig gewesen, mit jeder *gröfseren Geschwindigkeit* der Rotation die *Höhe* der Polflächen zu vergröfsern, so, dafs die Eisenkerne bei jeder veränderten Rotationsgeschwindigkeit dennoch immer *gleich lange Zeit den Polflächen gegenüber* geblieben wären, also jedesmal dieselbe magnetische Sättigung gehabt hätten. So wie jetzt diese Versuche angestellt sind, ist der Magnetismus der Eisenkerne bei jeder veränderten Rotationsgeschwindigkeit eine *veränderte Gröfse.* Die von Hrn. Lenz beobachtete, mit der Rotationsgeschwindigkeit nicht proportionale Zunahme der Stromstärke, könnte daher möglicher Weise, doch in einem höhern Grade als angenommen wird, in der *zunehmenden Schwächung* des Magnetismus, mit dem in der That experimentirt wurde, seinen Grund haben. — Vergl. S. 205.

Hiernach leuchtet die Nothwendigkeit ein, dafs man zu den Eisenkernen ein Eisen von möglichst geringer Coërcitivkraft wählen mufs, ein Eisen, welches seine Pole möglichst rasch wechseln kann — also am besten Bündel von langsam ausgeglühten, weichen Eisendrähten, die unter sich gut isolirt sind — und dafs man aufserdem die Höhe der Polflächen, in der Bewegungsrichtung der Eisenkerne, bedeutend gröfser, als den Durchmesser der letztern machen mufs. Nur durch den directen Versuch kann im concreten Fall ermittelt werden, wie lange die Eisenkerne von einer gewissen Gröfse und Beschaffenheit mit ihrem *ganzen Umfange* den Polflächen gegenüber verweilen müssen, um bei einer gewissen Rotationsgeschwindigkeit ihre magnetische Sättigung zu erlangen, also um wie viel höher, als der Durchmesser der Eisenkerne, die Höhe der Polflächen seyn mufs.

Um für meine Inductionsrollen in dieser Beziehung das beste Verhältnifs kennen zu lernen, liefs ich *ein* Paar derselben vor einem passenden Stahlmagneten rotiren, dessen Polflächen ich durch kleine Eisenklötzchen von verschiedenen Dicken, die ich auf dieselben mittelst einer Schrau-

benklemme befestigen konnte, vergröfserte. In Allem war der hierzu benutzte Apparat ganz einer Saxton'schen Maschine gleich, nur dafs die Walze, auf welcher die intermittirende, vorwärts und rückwärts verschiebbare, Feder schleift, nur *einen* Horneinsatz hatte, dessen bei der Rotation vorlaufender Rand *schräg* zur Axe der Walze verlief. Ich befestigte meine dicksten Eisenstückchen auf die Magnetpole, drehte die Walze mit dem Horneinsatz so, dafs die intermittirende Feder dann auf den Horneinsatz traf, wenn die Eisenkerne die ganze Polfläche durchlaufen und mit ihrem vorlaufenden Rande an ihre Gränze angekommen waren. Jetzt wurde die Maschine in möglichst gleichmäfsige und in die schnellste Bewegung gesetzt, die zu erlangen war. Die intermittirende Feder gab ein kaum merkbares Fünkchen, physiologische Wirkung war gar keine bemerkbar. Die Eisenkerne waren also schon über den Punkt der Rotation, den Polen gegenüber, wo noch eine *Zunahme* ihrer magnetischen Sättigung stattfindet, hinaus, ihr Magnetismus war schon *stationär*, in der Inductionsspirale war nur ein kaum merklicher Strom. Nun drehte ich bei sich gleichbleibender Rotationsgeschwindigkeit des Inductors die intermittirende Feder allmälig um ihren Zapfen, so dafs ihre Spitze die *schräge* Seite des Horneinsatzes immer *früher* erreichte, die Unterbrechung der metallischen Schliefsung der Inductionsspirale also immer mehr verfrüht wurde. Die Fünkchen und die physiologische Wirkung nehmen an Energie zu; ich liefs die Feder immer da stehen, wo Fünkchen und Empfindung eben anfingen und schraubte sie in dieser Lage recht fest. Nachdem die Maschine darauf in Stillstand gebracht war, drehte ich den Inductor so weit herum, dafs die intermittirende Feder wieder gerade auf die Gränze des Horneinsatzes zu liegen kam, und bezeichnete auf der Polfläche den Stand des vorgehenden Randes des Eisenkerns. Von dieser Stelle bis zum entgegengesetzten Rand der Polfläche gemessen, gab die für die gröfste Schnelligkeit der Rotation erforderliche Höhe der Polfläche an, oder die Zeit, während welcher

der Eisenkern *der Polfläche ganz gegenüber* zu verweilen hatte, um sich vollständig magnetisch zu sättigen. Ich entfernte also die zu hohen Eisenklötzchen und befestigte dafür solche, die den Polflächen die eben gefundene richtige Höhe gaben. So war das richtige Maafs für die Höhe der Polfläche und zugleich die Stelle der Rotation des Inductors gefunden, wo der Strom *A* sein Ende erlangt hat. Sein Anfang mufste jetzt noch untersucht werden. Dazu stellte ich die intermittirende Feder auf die schräge Begränzung des Horneinsatzes, wenn die vorgehenden Ränder der Eisenkerne eben an die Gränze der Polflächen ankommen, wo sie also noch mit keinem Theil den Polflächen gegenüberstanden. Nachdem die Maschine jetzt mit der früheren Geschwindigkeit gedreht wurde, zeigte sich nur ein sehr kleines Fünkchen; ich drehte daher die intermittirende Feder, um das Eröffnen der Spirale zu *verspäten,* ganz allmälig um ihren Zapfen. Es treten sogleich kleine Fünkchen ein, die rasch zunehmen, je mehr die Eröffnung der Spirale verspätet wurde. Da sie anfingen energisch zu werden, Strahlen zu werfen und eine Lichthülle zu zeigen, schraubte ich die intermittirende Feder wieder fest, liefs den Apparat stillstehen und sah zu, wie weit die Eisenkerne über der Fläche der Magnetpole standen, nachdem ich den Inductor so gedreht hatte, dafs die intermittirende Feder wieder auf der Gränze des Horneinsatzes stand. Es fand sich, dafs gerade mit der Hälfte des Umfanges die Eisenkerne den Polflächen gegenüber standen: hier war also der Anfang des Stromes *A*. Ganz auf dieselbe Weise fand ich Anfang und Ende des Stromes *B;* ich liefs durch die intermittirende Feder die Spirale sich öffnen, wenn die Eisenkerne die Magnetpolenflächen mehr oder weniger verlassen hatten, und fand so für den Anfang des Stromes *B die* Stellung des Inductors, wo die Eisenkerne mit ihrem *nachfolgenden* Rande die *Gränze* der Polflächen gerade *verliefsen,* — und ihr Ende, wenn die beiden Eisenkerne noch *nicht ganz eine senkrechte Stellung* eingenommen hatten. —

Sollten nun vier Inductionsrollen vor dem Magneten rotiren und einen gemeinschaftlichen Inductionsstrom erzeugen, so mufsten nothwendig die Polflächen der Magnete die in Fig. 4 Taf. I. dargestellte ungleiche Lage zu den Eisenkernen einnehmen. Wenn alsdann die Eisenkerne des einen Rollenpaars R^2 L^2 Fig. 4 Taf. I. an die Gränzen der Polflächen S und N angekommen sind, und, dem obigen Versuch gemäfs, ihr magnetisches Maximum erreicht haben und der Strom A in ihren Spiralen zu Ende ist, so ist dasselbe jetzt auch der Fall in dem anderen Rollenpaare, seine Eisenkerne RL haben in der senkrechten Stellung ihren Magnetismus ebenfalls verloren, in ihnen hat der Strom B auch sein Ende erreicht. Geht R^2 L^2 weiter, die Pole verlassend, so wächst der Strom; haben sie die Stellung der punktirten Zeichnung bei b'' b'' erreicht, so beginnt der Anfang des Stromes B. Die Eisenkerne RL sind dann bei a'' a'' angekommen, sie stehen zur Hälfte ihres Umfanges den Polflächen gegenüber, auch in ihnen beginnt der Anfang des Stromes A.

Gehen R^2 L^2 endlich in die senkrechte Stellung von RL über, so haben sie ihren Magnetismus verloren, der Strom B in ihrer Spirale endigt; RL hat jetzt auch die ganze Polfläche durchlaufen, ist in die Stellung von R^2 L^2 getreten und die Eisenkerne sind stationär magnetisch geworden; in ihrer Spirale hat der Strom A ebenfalls sein Ende erreicht.

So hat eine halbe Umkehrung des Inductors stattgefunden, in allen 4 Inductionsrollen haben immer gleichzeitig gleichstarke Ströme bestanden. Bei der anderen halben Umdrehung bleibt alles gleich, und der beschriebene Vorgang wiederholt sich bei fortgesetzter Rotation des Inductors immer wieder.

Die verschiedene Richtung aller dieser Stromtheile wird nun durch die Commutatorwalze W^1 Fig. 5 Taf. I. zu einer gleichen Stromrichtung geregelt. Diese Walze ist von Holz und hat in zwei Zonen vier messingene Halbringe, die durch ganz schmale Einsätze von Horn von einander

isolirt sind. Die Halbringe *a* und *d* (der Halbring *d* liegt *a* diametral gegenüber und ist in der Zeichnung nicht zu sehen) gehören zu dem Rollenpaar *R L*. Der Anfang der Inductionsspirale dieser Rollen ist mit *a*, ihr Ende mit *d* metallisch verbunden. Die Halbringe *b* und *c* gehören zu den Rollen R^2 L^2, wo wieder der Anfang der Inductionspirale mit *b*, das Ende mit *c* in metallischer Verbindung steht. Die gespaltenen Federn 1 und 2 liegen auf diesen Halbringen und zwar 2 oben auf, 1 diametral gegenüber, unten. Die Horneinsätze von *ad* liegen 90° von den Horneinsätzen der Halbringe *bc*. Dieselben sind nur 1 Linie breit und die Federn haben an ihren Enden, mit denen sie auf den Halbringen schleifen, eine kleine Vorragung, die ½ Linie breit ist, so dafs nie ein metallisches Schliefsen, der zu einem Rollenpaar gehörigen und in einer Zone liegenden Halbringe durch die Federn, wenn sie auf den Horneinsatz zu liegen kommen, stattfinden kann. Wenn die Eisenkerne die ganze Polfläche durchlaufen haben und mit ihrem vorgehenden Rande dieselben zu verlassen anfangen, wie R^2 L^2 in der Figur, so liegen die betreffenden Federn auf den Horneinsätzen der Walze, hier findet der Stromwechsel statt. Sind die Federn einmal genau adjustirt, so behalten sie immer ihre Stellung bei, die Rotation des Inductors mag die schnellste oder langsamste, die Inductionsspirale mag länger oder kürzer seyn. Bei der senkrechten Stellung der Eisenkerne, wie *R L* in der Figur, liegen die betreffenden Federn auf der Mitte der Halbringe; Horneinsätze sind hier nicht, weil hier zwar Polwechsel, aber nicht Stromwechsel stattfindet. Sind nur die Federn 1 und 2 aufgesteckt, so geht durch die Vorrichtung, welche man zwischen die Federhalter I. und II. eingeschaltet hat,

1) der *ununterbrochene gleichgerichtete Strom.* —

Dieser ist am geeignensten für die Elektrolyse, die Erregung eines Elektromagnets, für das Erhitzen *dicker kurzer* Metalldrähte und um die sanfteste, nicht erschütternde physiologische Einwirkung hervorzubringen.

Die Walze W^2 Fig. 5 Taf. I. ist ebenfalls von Holz und der Eisenring *f, i, g, h* fest auf sie aufgetrieben. In diesem Ringe sind vier ganz gleiche Horneinsätze von der Gestalt, wie der allein ganz sichtbare *o*. Jeder nimmt den sechsten Theil des Umfanges der Walze ein. Bei *i* ist der halbe Umfang des Ringes weggenommen und der messingene Ring *kl*, der gleichfalls einen Vorsprung des halben Umfanges hat, auf die Holzwalze aufgetrieben, so, dafs er von dem Eisenring *isolirt* ist.

Wird nun die Feder 3 in dem Federhalter II. und Feder 4 in dem Federhalter I. befestigt, so ist die Inductionsspirale metallisch verschlossen, wenn beide Federn das Metall der Walze berühren. Die Feder 3 schleift fortwährend in der Zone *f* auf Metall, die Feder 4 dagegen trifft bei einer Umdrehung des Inductors 4mal auf einen Horneinsatz und zwar bei der Stelle der Umwälzung, wo in allen vier Inductionsrollen der Anfang des Strommaximums eintritt. Schleift nun die Feder 4 in der Zone *g* auf der Walze, so ist die Spirale den gröfsten Theil der Umdrehung geschlossen und nur ganz kurze Zeit trifft die Feder 4mal auf den *schmalen* Theil der Horneinsätze, während irgend einer beliebigen Zeit der Dauer des Strommaximums. Zu diesem Zwecke ist die Feder 4 so eingerichtet, dafs sie leicht vor- und rückwärts gestellt werden kann. Durch die zwischen Ständer I. und II. eingeschaltete Vorrichtung gehen jetzt nur

2) *die Extracurrents AE und BE aller vier Inductionsrollen zugleich, ganz allein, und alle gleichgerichtet.*

Wird die Feder 4 so verschoben, dafs sie in der Zone *h* schleift, so wird die Inductionsspirale nur ganz kurze Zeit 4mal metallisch geschlossen, den gröfsten Theil der Umwälzung des Inductors bleibt die Spirale offen, hier hat man zwischen I. und II.

3) *die primären und Gegenströme und zugleich die Extracurrents, alle gleichgerichtet.*

Von den ersteren geht ein kleiner Theil verloren, während nämlich die Feder 4 die ganz kurze Zeit dauernde

metallische Schliefsung macht. Diese Strommodification dient am besten dazu, *dünne lange* Drähte zu erhitzen, wobei ein gröfserer Leitungswiderstand zu überwinden ist, daher auch zur Darstellung des Kohlenspitzen-Lichts. Entfernt man jetzt die Feder 4 und steckt man die Federn 5 und 6 in die Ständertheile III. und IV., welche durch isolirende Hornstäbchen an I. und II. befestigt sind, und berührt die Feder 5 oben, die Feder 6 diametral entgegengesetzt unten die schmalen Horneinsätze zwischen *i* und *k* (von denen der unten liegende wieder nicht zu sehen ist); zur Zeit, wo der Strom im Inductor wechselt, also wenn der Federarm *c* der Feder 2 auch auf einem Horneinsatz ruht, und hat man ferner die Feder 7 auch an dem Ständer I. befestigt, so dafs sie den messingenen Ringtheil *lk* in der Zone *k* fortwährend metallisch berührt, gerade so, wie die Feder 3 in der Zone *f* den eisernen Ringtheil derselben Walze W^2 berührt, so geht durch die zwischen III. und IV. eingeschaltete Vorrichtung

4) *der ununterbrochene alternirende Strom.*

Dieser Strom zersetzt im Voltameter mit *grofsen* Elektrodenplatten kaum merklich das Wasser, wie Hr. Lenz zuerst bemerkt hat, dagegen sehr lebhaft, wenn anstatt der *grofsen* Platten nur dicke Platindrähte ins Wasser tauchen — jedenfalls wohl deshalb, weil im ersten Falle die Polarisation sehr stark, im zweiten Falle unbedeutend entgegenwirkt. — Steckt man jetzt die Feder 4 auch noch auf, so, dafs sie in der Zone *g* schleift, so hat man zwischen III. und IV.

5) *die Extracurrents ganz allein aber in alternirender Richtung.*

Diese Ströme sind am passendsten für die heftigste physiologische Einwirkung. Schleift die Feder 4 aber in der Zone *h*, so hat man zwischen III. und IV.

6) die *primären und Gegenströme* und *zugleich die Extracurrents* wie *bei* 3, *nur in alternirender Richtung.*

Dieser Strom eignet sich gleich gut, wie der *ad* 3,

zum Erhizen von *langen dünnen* Drähten, so wie zur Darstellung des Kohlenlichts.

Das Alterniren der Stromrichtung geschieht bei 5 und 6 so, dafs der Strom *zweimal hintereinander* von links nach rechts und darauf *zweimal hintereinander* von rechts nach links, während einer Umwälzung des Inductors stattfindet.

Der messingene Ringtheil *lk* der Walze W^2 hat bei *m* einen Horneinsatz, der $\frac{3}{8}$ des Umfanges einnimmt; schleift nun die Feder 7 in der Zone *l* dieses Ringtheils, so berührt sie während einer halben Umdrehung des Inductors, wo die Stromrichtung sich gleich bleibt, das Metall dieser Walze, dann noch während eines achtel Theils der Umdrehung, wo der Stromwechsel stattgefunden hat, darauf ruht sie $\frac{3}{8}$ der Umdrehung auf dem Horneinsatz. Hat man jetzt zwischen III. und IV. z. B. einen Elektromagneten mit über den Polen schwebendem, beweglichem Anker eingeschaltet, so wird der Anker durch diese Anordnung während einer *vollen halben Umdrehung* des Inductors kräftig und anhaltend angezogen, während einer *achtel* Umdrehung durch den entgegengesetzten Strom rasch und kurz abgeworfen, so dafs er nicht Zeit gewinnt, bei *dieser* Stromrichtung wieder fest gehalten zu werden, und ruht jetzt während $\frac{3}{8}$ Umdrehung, weil gar kein Strom vorhanden ist. Durch dieses, bei einer Umdrehung des Inductors stattfindende anhaltende, kräftige Anziehen des Ankers, durch das kurze Abstofsen und die darauf eintretende Pause, wo der Strom in der Spirale des Elektromagnets ganz fehlt, wird die Bewegung des Ankers so *regelmäfsig*, dafs sie nie gestört wird, man mag langsam oder noch so schnell drehen. Bei einem ganz einfachen Telegraphenmodell, welches ich einschaltete, trat nie eine Unordnung ein, obschon ich die Schnelligkeit so steigerte, dafs in einer Sekunde 20 Zähne des Zahnrades fortgeschoben wurden, dafs also der Zeiger über 20 Buchstaben hinwegging.

Die Beschreibung dieser verschiedenen Anordnungen der Federn ist sehr langweilig, in der Wirklichkeit wer-

den sie aber sehr leicht und schnell ausgeführt, indem die verschiedenen Federn nicht ausgenommen und eingesteckt werden, sondern an ihren Stellen festliegen und von der Walze abfedern. Die nun gebraucht werden sollen, werden durch eine kleine Druckschraube an die Walze angedrückt; die aufser Gebrauch kommen sollen, federn sich von selbst von der Walze ab, wenn man ihre Druckschraube lüftet.

Ueber die Gröfse der einzelnen Theile des Apparats sage ich nichts; man kann sie aus Fig. 4 und 5. Taf. I. abmessen, da diese in der *Hälfte der wirklichen Gröfse* dargestellt sind. Die unregelmäfsige Form der Polflächen ist dadurch bewerkstelligt, dafs am Südpol die beiden obersten und beim Nordpol die beiden untersten Lamellen einen Zoll lang abgenommen sind, weshalb sie in Fig. 4. nicht zu sehen sind. Die Eisenkerne sind $2\frac{1}{2}$ Zoll lang und $1\frac{1}{2}$ Zoll dick. Auf jeden der 4 Kerne ist 1 Pfund mit Seide besponnenen Kupferdrahts von 1^{mm} Dicke, gewickelt. Diese Inductionsspirale kann auf dreifache Weise combinirt werden, so dafs ihr Querdurchschnitt 8 Drähte, 4 Drähte oder 2 Drähte enthält. Hintereinander können alle Drähte natürlich nicht genommen werden, da die Spirale des einen Rollenpaars nicht hinter der des andern Paars verbunden werden darf, wie es bei den Maschinen, die nur so viele Inductionsrollen, wie Magnetpole oder Magnetpolenpaare haben, geschehen kann.

Was die Schnelligkeit der Rotation anbetrifft, so macht der Inductor etwas mehr als 7 Umwälzungen, wenn die Schwungscheibe eine macht. Auf kurze Zeit läfst sich die Schwungscheibe in einer Sekunde drei Mal umdrehen, wenn die intermittirende Feder nicht aufgesteckt ist; ist diefs geschehen, und die Spirale durch eine, einen grofsen Leitungswiderstand darbietende, zwischen die Ständer I und II. eingeschaltete Vorrichtung geschlossen, so gelingt es nur, sie etwa zwei Mal in der Sekunde umzudrehen, wovon der Grund weiterhin angegeben ist. Im ersten Fall

kommen also auf eine Sekunde 21, im andern 14 Umwälzungen des Inductors.

Es dürfte von Interesse seyn, die Versuche über die Zunahme der Stromstärke bei wachsender Schnelligkeit der Rotation mit einem magnetoelektrischen Rotations-Apparate nach der *Petrina'schen Construction* zu wiederholen. Bei dieser Maschine bleiben die Eisenkerne bekanntlich sehr lange Zeit mit ihrem ganzen Umfange den Seitenflächen der Magnetschenkel gegenüber, so dafs sie auch bei der möglichst *schnellsten Rotation*, dennoch wohl ihre volle magnetische *Sättigung* erlangen. Hier würde daher bei jeder *veränderten* Schnelligkeit der Rotation dennoch immer *dieselbe Gröfse des Magnetismus* der Eisenkerne in Rechnung kommen.

Ferner müfste bei diesen Versuchen alles Complicirte und Unwesentliche von dem Versuch ausgeschieden werden, wohin namentlich die *Extracurrents* gehören. Die oben erwähnten Lenz'schen Versuche sind mit einer »nach der Stöhrer'schen Construction angefertigten (zusammengesetzten) Maschine« angestellt (Ann. Bd. 61, S. 426). Diese Maschine ist nicht so eingerichtet, dafs sie die primären und Gegenströme allein für sich geben kann, sondern sie bringt stets bei einer Umdrehung des Inductors auch noch sechs Mal den Extracurrent hervor. Diese Extracurrents sind für manche Zwecke sehr passend, da sie einen gröfseren Leitungswiderstand zu bewältigen vermögen, als die primären und Gegenströme für sich; aber sie sind nicht etwas nothwendig dem Strom dieses Apparats Zugehöriges und Ursprüngliches, sondern sie werden durch äufseres Hinzuthun hervorgerufen, das künstliche metallische Schliefsen und Wiederöffnen der Inductionsspirale nämlich. Dadurch wird aber der ursprüngliche Strom des Apparats bedeutend alterirt, weil während dieses Schliefsens ein bedeutender Stromtheil für den Verbrauch verloren geht. Bei dem genannten Stöhrer'schen Apparate ist nun gar noch

die Stromwechselungs-Vorrichtung mit der Stromschliefsungs- und Wiedereröffnungs-Vorrichtung in Eins verbunden, und da die Stromwechselungs-Vorrichtung ihre Function ausüben mufs, wenn eben in der Spirale der Strom seine Richtung wechselt, also in der kurzen Zwischenzeit, wo, wenn der primäre Strom *A* sein Ende erreicht und der Gegenstrom *b* seinen Anfang nimmt, der Strom eine kurze Zeit 0 ist, — der kräftigste Gegenstrom dagegen dann eintritt, wenn die metallische Schliefsung und Wiedereröffnung durch die betreffenden Federn in dem Rotationsmoment geschieht, wo entweder der primäre oder Gegenstrom am *kräftigsten* ist, so leuchtet ein, dafs mit einer solchen Vorrichtung *beide* Zwecke nicht *gleichzeitig* erfüllt werden können: dieser Commutator mufs zu den Federn eine andere Stellung haben, wenn er *rechtzeitig commutiren* soll und wieder eine andere Stellung, wenn er *rechtzeitig schliefsen und unterbrechen* soll, um den kräftigsten Extracurrent hervorzurufen; gleichzeitig beide Functionen zu erfüllen, ist er unfähig. Bei der in Rede stehenden Untersuchung bliebe daher am besten die Stromschliefsungs- und Unterbrechungs-Vorrichtung ganz weg, wie überhaupt bei allen das *Maafs der Wirksamkeit* magnetoelektrischer Maschinen betreffenden Versuchen. Es würde ja Niemanden einfallen, wenn der Strom eines galvanischen Elements untersucht werden sollte, dieses durch eine metallene Nebenschliefsung fortwährend zu schliefsen und wieder zu öffnen.

Mit meinem Apparate, der bedeutend höhere Polflächen hat, als der Durchmesser der Eisenkerne beträgt, und wo ich den Commutator nicht der Lenz'schen Theorie gemäfs gestellt habe, sondern so, dafs die Zuleitungsfedern 1 und 2 die Ringtheile der Walze W^1 dann wechseln, wenn die Eisenkerne mit ihrem vorgehenden Rande an die Gränze der Polfläche angekommen sind, die sie im nächsten Moment überschreitend verlassen, wie R^2 L^2 in Fig. 4. Taf. I. zeigen (jede andere Stellung des Commutators brachte bei meiner Maschine unter allen Umständen Verlust) habe ich

einige Versuche gemacht, einmal, wenn nur die gespaltenen Federn 1 und 2 aufgestellt waren, also der gleichgerichtete ununterbrochene Strom kreiste, und dann, wenn auch die intermittirende Feder aufgesteckt war; um zu sehen, in welchem Verhältnifs hier mit der Schnelligkeit der Rotation die Stromstärke wächst, und um zu erfahren, wie der gleichgerichtete ununterbrochene Strom für sich allein, und wie er mit Hinzuziehung des Extracurrents bei der Wasserzersetzung wirkt. Dafs bei der genannten Stellung des Commutators der Inductionsstrom *gleichgerichtet* war und nicht in *einzelnen Theilen* durch secundäre Ströme neutralisirt, das heifst *vernichtet* wurde, beweist wohl am besten die bedeutende Tragkraft von 400 Pfd., die er dem Elektromagneten ertheilte; einem solchen Gewichte gegenüber mufs der Strom gewifs gleichgerichtet und auch möglichst contiguirend seyn, weil bei der geringsten Pause, die im Strom einträte, sicherlich dieses Gewicht herabfallen mufste.

Eine Sekundenuhr vor Augen, drehte ich das Schwungrad des Apparats so, dafs es während einer Minute in je 5 Sekunden $2\frac{1}{2}$, 5, 10 und 15 Umwälzungen machte, was nach einiger Uebung sehr sicher gelang. Auf eine Umwälzung des Schwungrads kommen 7 des Inductors, ich hatte daher in den vier Versuchen in je einer Minute 210 — 420 — 840 und 1260 Umdrehungen des Inductors. Wenn ich für den jedesmaligen Versuch die richtige Geschwindigkeit erlangt hatte, schob ein Gehülfe auf ein von mir gegebenes Zeichen das mit Wasser gefüllte Maafsrohr über die Mündung des Entbindungsrohrs des mit dem Rotationsapparat verbundenen Voltameters und nach Verlauf einer Minute, schob er es wieder auf ein Zeichen von mir davon zurück. Nach öfter wiederholten Versuchen erhielt ich folgendes Resultat:

Umdrehungen des Inductors in 1 Minute.	Es kommen Umdrehungen d. Schwungscheibe auf 1 Sekunde.	Gasvolum. in Cub. Z. Rh. Die intermittirende Feder ist nicht aufgesteckt.	Die intermittirende Feder ist aufgesteckt.
210	½	0,42	0,2
420	1	1,27	0,75
840	2	2,0	1,15
1260	3	2,61	1,05.

Die beim ununterbrochenen gleichgerichteten Strome erhaltenen Gasvolumina verhalten sich hier annähernd proportional den Rotationsgeschwindigkeiten. Es zeigt sich aber auch, dafs die Extracurrents oder vielmehr das fortwährende Schliefsen und Wiederöffnen der Spirale bei der Wasserzersetzung sehr hinderlich ist. Danach ist es denn auch erklärlich, dafs Hr. Lenz gröfsere Gasvolumina erhielt, wenn er den Commutator so drehte, dafs nur schwache Extracurrents entstanden, oder besser gesagt, dafs das schädliche metallische Schliefsen und Wiederöffnen der Inductionsspirale an todten Stellen der Umwälzung des Inductors, da wo kein oder nur ein schwacher Strom besteht, stattfand. Unerklärlich bleibt es hierbei aber, dafs auch bei der Verstellung des Commutators selbst bis zu 30°, dennoch der Strom *gleichgerichtet* bleiben konnte. Die Mittelpunkte der 6 Polflächen und der 6 Eisenkerne stehen bei der Stöhrer'schen Maschine in einem Kreise 60° auseinander; stehen die Eisenkerne den Polflächen gerade gegenüber, so wie sie sich durch die Attraction von selbst stellen, so liegen die betreffenden Zuleitungsfedern auf den Anfängen der zugehörigen Stahlbogen des Commutators, die auch 60° Bogenlänge haben; diese Stellung des Commutators bezeichnet Hr. Lenz mit 0°. Wird aus dieser Stellung der Inductor 60° herumgedreht, so stellen sich alle Inductionsrollen vor die, den vorigen entgegengesetzte Magnetpole, wobei der Strom dieselbe Richtung beibehält, und demgemäfs auch die Zuleitungsfedern über einen und denselben Stahlsextanten des Commutators, vom Anfange bis zu seinem Ende, schleifen. Nun dreht Hr. Lenz den Commutator

tator selbst bis zu 30° herum, so dafs jetzt also die Zuleitungsfedern auf den Anfängen des Stahlsextanten ruhen, wenn die Mittelpunkte der Inductionsrollen gerade in der Mitte zwischen zwei Magnetpolen, von jedem 30° entfernt, stehen. Wird jetzt der Inductor 60° herumgedreht, während welcher Zeit die Zuleitungsfedern auf einem und demselben Stahlsextanten des Commutators, vom Anfange bis zu seinem Ende, schleifen, so bewegen sich die Inductionsrollen während eines Bogens von 30° *auf die Magnetpole zu*, stehen hier denselben gegenüber und bewegen sich dann noch 30° *von denselben Magnetpolen wieder fort* — und während dieses Vorganges, wo also die Eisenkerne durch die Einwirkung *eines und desselben Pols magnetisch werden und wieder aufhören magnetisch zu seyn*, soll, wie behauptet wird, die *Richtung* des Stromes in den Inductionsspiralen *eine und dieselbe bleiben!* — Diefs scheint ein absoluter Widerspruch, eine Unmöglichkeit zu seyn. Damit diefs geschehen könnte, müfste man annehmen, entweder, dafs in den Eisenkernen, während sie die Pole verlassen und sich noch 30° von den Polen entfernen, ihr Magnetismus demnach *immer noch zunehme*, — oder, wenn diefs nicht geschieht, wie es denn in der That nicht geschehen kann, dafs trotz dem, dafs die Eisenkerne ihren Magnetismus verlieren, in der Spirale der Strom, der durch das Magnetischwerden der Eisenkerne entstanden war, dennoch in gleicher Richtung fortdauere und sich steigere. Das eine ist aber so unmöglich, wie das andere.

Der Magnetismus der Eisenkerne hängt absolut und allein von der Einwirkung der Magnetpole ab; in ihrer gröfsten Nähe sind die Eisenkerne am stärksten magnetisch, in dem Grade, wie sie sich von den Polen entfernen, nimmt ihr Magnetismus ab; in den Eisenkernen ist nichts Selbstthätiges, vermöge dessen sie den durch die Nähe der Pole in ihnen entstandenen Magnetismus durch sich selbst stärker entwickeln und, *schon aus der Nähe der Pole gerückt*, zu einem höhern Grad der Sättigung steigern könnten. Die einzige Ursache des Magnetischwerdens der Eisenkerne ist

die Nähe der Magnetpole, und die einzige Ursache des Verschwindens ihres Magnetismus ist ihr Entfernen von den Magnetpolen. Gewifs ist es, dafs die Eisenkerne so rasch vor den Magnetpolen rotiren können, dafs sie dabei nur schwach magnetisch werden, aber dieser schwache Magnetismus kann sich selbst nicht stärker entwickeln, nachdem die Einwirkung der Magnetpole schon aufgehört, nachdem die Eisenkerne schon aus der nächsten Nähe der Pole gekommen sind; diese Entwickelung ist nur möglich, wenn die Pole mit *gleichbleibender Kraft* längere Zeit auf sie einwirken, wie es durch die gröfsere Höhe, die man den Polflächen giebt, wirklich geschieht.

Ganz so ausschliefslich abhängig, wie der Magnetismus der Eisenkerne von der Einwirkung der Magnetpole ist, eben so absolut beherrscht der Magnetismus der Eisenkerne den Strom in der Inductionsspirale. Den magnetischen Veränderungen der Eisenkerne folgen willig die Veränderungen der Stärke und Richtung des Stroms in der Spirale; wir haben keine thatsächlichen Beweise, dafs diese beiden Kräfte irgendwie gegenseitig *sich hindernd* aufeinander wirkten, sondern sie verhalten sich ja gerade wie Ursache zur Wirkung. Wird aber ihre freie natürliche Bewegung, wodurch sie sich stets im genauesten Gleichgewicht erhalten, durch äufsere Einflüsse gestört, dann gerathen sie freilich in Widerstreit und stofsen kämpfend aufeinander. Diefs zeigt sich sehr deutlich, wenn die natürliche kreisläufige Bewegung des Stroms durch künstliches Oeffnen ihrer metallenen Bahn unterbrochen wird.

Der Inductor des Rotations-Apparats, durch die Schwungscheibe in Rotation versetzt, *läuft gleichmäfsig leicht* und *ohne Anstofs*, wenn die Inductionsspirale gar nicht geschlossen ist, wo sich also der Inductionsstrom gar nicht entwickeln kann, und eben so, wenn die Inductionsspirale *fortwährend* gut leitend *geschlossen bleibt* und der sich ausbildende Strom in völliger Abhängigkeit von den veränderlichen Magnetismen der Eisenkerne sich, durch nichts gehindert, willig führen läfst; — so wie aber durch die in-

termittirende Feder die Strombahn, im Moment der gröfsten Stromstärke, geöffnet wird, stürzen die in starker Spannung sich befindenden entgegengesetzten Elektricitäten der getrennten Drahtenden, den Widerstand des sie trennenden Raumes durchbrechend, zusammen, und entladen sich in einem Funken. Hierbei prallt aber ein Theil dieser nach den Drahtenden hin sich heftig bewegenden Elektricitäten der ganzen Drahtmasse zurück und gleichen sich rückläufig in der Continuität des Drahts selbst aus. Diese von den getrennten Enden des gut leitenden Drahtes zurücklaufenden entgegengesetzten Elektricitäten, welche den plötzlich eingetretenen Leitungswiderstand nicht mit übersprangen, und in rückgängiger Bewegung im Drahte sich wieder zu 0 neutralisiren, induciren ihrerseits in den Eisenkernen wieder Magnetismus und zwar von der entgegengesetzten Polarität als welche ursprünglich im Kern bestand. Gesetzt z. B. die Inductionsrolle gehe auf den Nordpol zu, ihr Eisenkern würde also an dem, dem Pol zugekehrten Ende Südpolarisch, sein wachsender Magnetismus rufe in der Spirale einen Strom von der Richtung *a* hervor, jetzt werde plötzlich die geschlossen gewesene Inductionsspirale geöffnet, so wird der Theil der entgegengesetzten Elektricitäten der Spirale, welcher die Trennungsstelle nicht durchbricht, sondern im gut leitenden Spiraldrahte zurücklaufend sich neutralisirt, weil er die entgegengesetzte Richtung von *a* hat, in dem Eisenkerne auch den entgegengesetzten Magnetismus hervorrufen, so, dafs also sein dem Pole zugekehrtes Ende Nordpolarisch wird, folglich trifft auf einen Augenblick der Nordpol des Eisenkerns auf den Nordpol des Stahlmagnets; diese stofsen sich ab, aber die Rotationsbewegung des Inductors treibt sie aufeinander; hier entsteht ein heftiger Stofs, den man hört und den derjenige, der die Schwungscheibe treibt, so fühlt, als ob die Inductionsrollen auf einen weichen Kautschuck-Puffer aufschlügen. Hierdurch wird die Bewegung der Schwungscheibe so sehr erschwert, dafs es nicht möglich ist, ihr die Geschwindigkeit

zu geben, die man ihr, wenn die intermittirende Feder nicht aufgesteckt ist, mit Leichtigkeit geben kann.

Endlich erlaube ich mir noch auf eine Ansicht des Hrn. Lenz hinzuweisen, die schwerlich von anderer Seite Zustimmung finden dürfte, und die bei etwaiger Wiederholung der Lenz'schen Versuche auch in Ueberlegung genommen werden müfste. Hr. Lenz findet die Ursache der Nichtproportionalität des Wachsthums der elektromotorischen Kraft und der Drehungsgeschwindigkeit nicht sowohl in der *zunehmenden Schwächung* des Magnetismus der Eisenkerne durch die zunehmende Drehungsgeschwindigkeit, wodurch die Eisenkerne, weil sie immer kürzere Zeit vor den gleich hohen Magnetpolen verweilen, sich immer weniger magnetisch sättigen können, als vielmehr in der Rückwirkung des Stroms der inducirten Spiralen auf die inducirenden Eisencylinder, wodurch zwar der Strom weder vermehrt noch auch vermindert werde, wodurch aber der eigentliche 0-Punkt des Stroms verrückt und daher die Nothwendigkeit der Verstellung des Commutators bei zunehmender Rotationsgeschwindigkeit bedingt werde. Der Hergang dieser Sache ist durch eine graphische Construction, welche Bd. 76, Taf. II, Fig. 4 dargestellt und ebendaselbst S. 513 u. f. auseinandergesetzt ist, dargelegt. Hier wird nun die magnetische Veränderung, die ein Eisenkern während einer ganzen Umlaufsperiode erleidet, und der daraus resultirende Strom in der umgebenden Inductionsspirale so angegeben, dafs nur das *Verschwinden* des Magnetismus des Eisenkerns, als einen Strom veranlassend, in Anschlag kommt, das *Magnetischwerden* des Eisenkerns aber und der *dadurch* veranlafste Strom ganz unberücksichtigt bleibt und gar nicht einmal erwähnt wird. Hr. Lenz sagt, wenn der Eisenkern den Südpol verläfst und sein Magnetismus abnimmt, so beginnt in der Spirale der Strom, — wenn der Eisenkern bis in die Mitte zwischen Süd- und Nordpol zu stehen gekommen ist, und seinen Magnetismus ganz verloren hat, so erreiche der Strom sein Maximum, „*welches bei weiterer Fortbewegung des Eisenkerns dem Nordpol gegenüber wieder* 0

wird.“ Indem der Eisenkern sich jetzt wieder vom Nordpol entfernt, sein Magnetismus wieder abnimmt, entstehe wieder ein Strom entgegengesetzter Richtung, dieser erreiche, wenn der Eisenkern mitten zwischen Nordpol und Südpol stehend seinen Magnetismus ganz verliert, sein Maximum, *welches denn bei weiterer Fortbewegung des Eisenkerns dem Südpol gegenüber, wieder* 0 *werde.* Offenbar verhält sich aber der Vorgang ganz anders, als er hier dargestellt ist. Nachdem nämlich der Eisenkern in der Mitte zwischen zwei Polen seinen Magnetismus ganz verloren und der Strom sein Maximum erreicht hat, *fällt dieses Strommaximum plötzlich steil ab und wird* = 0. Wenn der Eisenkern bei seiner Weiterbewegung auf den entgegengesetzten Pol zu, wieder anfängt magnetisch zu werden und, diesem Pol gegenüber, wieder ein dem frühern entgegengesetztes magnetisches Maximum erreicht, so ruft dieser sich *steigernde* Magnetismus denn auch nothwendig in der Spirale wieder einen sich *steigernden* und wie *vorher gerichteten* Strom hervor, dessen Maximum mit dem magnetischen Maximum des Eisenkerns zusammenfällt. Dieses Strommaximum *sinkt abermals jähe auf* 0 *herab,* wenn der Eisenkern, einen Moment dem Pol gegenüber, *stationär* magnetisch bleibt. Demgemäfs gewinnt denn auch die Bd. 76, Taf. II, Fig. 4 von Hrn. Lenz gezeichnete graphische Construction eine ganz andere Gestalt. Die Linie *Na Sb N'* Fig. III nämlich, welche nach Hrn. Lenz die Stromveränderungen während einer Umdrehung des Inductors darstellt, verwandelt sich dem obigen gemäfs in die sägeförmige Linie *Na Dy Sb Ez N'*, deren Verständnifs aus der Abhandlung Bd. 76, S. 514 und 515 von selbst einleuchtet und wobei ich nur bemerke, dafs die Ordinaten *Sy* und *N'z* kleiner sind, als *Da* und *Eb,* weil der primäre Inductionsstrom bekanntlich stets schwächer ist, als der Gegenstrom.

III. *Ueber die Allotropie des Selens; von Dr. Hittorf in Münster.*

Unsere Kenntnifs über das Verhalten des Selens zur Wärme verdanken wir Berzelius, dessen Angaben, wie sie sich in seinem Lehrbuche finden, unverändert in die übrigen Compendien der Chemie übergegangen sind.

»Darnach wird das Selen in der Wärme weich, ist bei 100° halbflüssig und schmilzt wenige Grade darüber. Es bleibt während der Abkühlung lange weich und kann wie Siegellack in Fäden ausgezogen werden, die mit rubinrother Farbe durchscheinend sind. Beim Erstarren nimmt es eine spiegelnde Oberfläche an, besitzt völligen Metallglanz, polirtem Blutsteine nicht unähnlich. Sein Bruch ist muschlig, glasartig. Läfst man geschmolzenes Selen sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau und nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist kleinkörnig, matt und ähnelt ganz dem eines Stückes metallischen Kobalts. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen und giebt dem Selen die vorgenannten äufseren Charaktere.«

Vor Kurzem beobachtete ich eine Thatsache, welche die Beziehung zwischen dem amorphen und krystallinischen Selen in das rechte Licht setzt und wodurch obige Angaben eine Berichtigung erfahren. Ich fand nämlich, dafs das körnige Selen bei einer ganz anderen Temperatur schmilzt. Erst bei 217° C. geht dasselbe aus dem festen Zustande in den flüssigen über, und zwar ohne vorher zu erweichen. Beim gewöhnlichen Erkalten kehrt die geschmolzene Masse bei dieser Temperatur nicht in den festen Zustand zurück, sondern bleibt flüssig, durchläuft alle Grade der Weichheit, bis sie allmälig unterhalb 50° C. als amorphes Selen erhärtet. Ich tauchte in geschmolzenes, über 220° C. erhitztes Selen, das sich in einem Tiegelchen befand, die Kugel eines Thermometers. Während des Er-

kaltens fällt dasselbe ganz regelmäfsig. Bei keiner Temperatur tritt ein Stillstand oder eine Verzögerung ein. Die latente Wärme, welche beim Schmelzen des krystallinischen Selens aufgenommen ist, wird daher unter diesen Umständen nicht abgegeben, sie befindet sich noch in dem amorphen Selen und bedingt diesen Zustand. Bei niederer Temperatur ist derselbe stabil. Stücke amorphen gegeschmolzenen Selens, die ich bereits mehre Jahre besitze, haben sich unverändert erhalten. Der Uebergang in den krystallinischen Zustand tritt jedoch ein, wenn man dieselben einer erhöhten Temperatur, zwischen 80° und 217° C. einige Zeit aussetzt. Dabei wird gleichzeitig jene Wärmemenge wieder frei.

Zu diesen Versuchen bediente ich mich eines Oelbades, welches aus drei concentrischen Kupfercylindern besteht. Durch eine Spirituslampe mit constantem Niveau und durch einen Rührer läfst sich leicht dem Oele des innern Gefäfses auf längere Zeit eine unveränderliche Temperatur geben. Das amorphe Selen befand sich im untern Theile eines gewöhnlichen Reagensgläschens und war um die Kugel eines Thermometers geschmolzen. Wird dasselbe durch eine Oeffnung des Deckels in das Oel des Bades, in dem sich ein zweites Thermometer befindet, eingetaucht, so nimmt das Thermometer des Selens bald die Temperatur des Mediums an, bleibt jedoch nicht hier stehen, sondern steigt darüber hinaus. Ist es wieder auf die Temperatur des Oeles zurückgekommen, so findet sich beim Herausnehmen das amorphe Selen in körniges verwandelt. Wir haben daher in dem amorphen Selen einen Körper, der unter diesen Umständen beim Erwärmen erweicht, halbflüssig wird und darauf wieder in den festen Zustand zurückkehrt.

Die Umwandlung in die körnige Modification findet am schnellsten statt, das Thermometer steigt am höchsten über die Temperatur des Bades, wenn man letztere zwischen 125° und 180° wählt. Bei einer Quantität Selen von etwa 20 Grm. stieg dann das Thermometer gewöhnlich

40° — 50° über die Temperatur des Oeles. Es fällt sogleich auf letztere wieder zurück.

Die Erhöhung der Temperatur ist noch beträchtlicher, wenn man statt des Oelbades ein Luftbad, welches die Wärme weniger ableitet, anwendet. Sehr passend ist ein gewöhnlicher kleiner Trockenapparat, ein kupferner Cylinder, dessen Deckel mit zwei Oeffnungen versehen ist. In die eine wird ein Thermometer, in die andere das Reagensglas mit dem amorphen Selen und einem zweiten Thermometer durch Korke befestigt. Erhitzt man nun den Kasten durch eine kleine Spiritusflamme, die die Temperatur auf etwa 130° C. bringt, so überholt zuerst das nackte Thermometer das des Selens. Ist dieses aber auf 125° C. gekommen, so beginnt es plötzlich rasch zu steigen und erreicht bald 210° — 215° C.

Der Procefs der Umwandlung verläuft um so langsamer, je mehr die Temperatur des Bades unterhalb 125° liegt. Die Temperaturerhöhung ist natürlich geringer, aber anhaltender. In den Dämpfen des siedenden Wassers dauert der Vorgang mehre Stunden, wenn die Quantität etwas beträchtlich ist; noch viel länger währt er bei 80°; die Wärmeentwicklung ist in beiden Fällen nicht mehr merklich. Auf die Zeit, in welcher die Umwandlung vor sich geht, hat die Beweglichkeit der Theilchen den gröfsten Einflufs. Wendet man das amorphe Selen nicht zusammengeschmolzen, sondern gepulvert an, so wird es auch bei 100°, ja schon bei 90° so rasch krystallinisch, dafs das eingesenkte Thermometer 25 — 30° höher steigt. Bei 80°, in den Dämpfen des gewöhnlichen Brennspiritus, ist die Temperaturerhöhung jedoch auch hier unmerklich. Je flüssiger das amorphe Selen ist, desto leichter giebt es seine latente Wärme ab. Oberhalb 180° verlangsamt sich deshalb die Umwandlung, weil die Temperatur des Selens nie 217° C., den Schmelzpunkt des krystallinischen, übersteigen kann. Nur mit Hülfe des Oelbades läfst sich letzterer genau ermitteln. Zu dem Ende giebt man demselben eine constante Temperatur oberhalb 220° und taucht das

krystallinische Selen nebst Thermometer hinein. Dasselbe steigt bald bis 217° C. bleibt dann lange Zeit zwischen 217° und 218° stationär, und erhebt sich zuletzt auf die Temperatur des Oeles. Das Selen findet sich nun geschmolzen. Ueberblicken wir das thermische Verhalten des Selens, so kann uns die grofse Aehnlichkeit mit dem Schwefel nicht entgehen. Letztern erhält man bekanntlich weich, wenn er über 250° erhitzt, möglichst schnell erkaltet, was gewöhnlich durch Eingiefsen in kaltes Wasser erreicht wird. Er bleibt längere Zeit bei niederer Temperatur weich, geht nur langsam in den krystallinischen Zustand zurück. Dieser Uebergang erfolgt aber, wie Regnault[1]) beobachtete, rasch, wenn der Schwefel einer höheren Temperatur, der Siedhitze des Wassers, ausgesetzt wird. Gleichzeitig tritt dann eine namhafte Temperaturerhöhung ein; das Thermometer, welches im Schwefel sich befand, stieg bis 111° C. während die Temperatur des Mediums 98° betrug.

Die latente Wärme, welche von dem bis 250° erhitzten Schwefel aufgenommen, vermag in der kurzen Zeit, in der er erkaltete, nicht zu entweichen; sie wird beständiger in niederer Temperatur und braucht mehre Tage, um frei zu werden. Vielleicht wird sie ganz stabil bei einer noch tieferen Temperatur, bei welcher der weiche Schwefel erhärtet. Beim Selen bedarf die latente Schmelzwärme einer noch gröfsern Zeit, um sich loszureifsen, da die der gewöhnlichen Erkaltung hierzu noch nicht hinreicht. Unterhalb 80° erhärtet unser Körper mit derselben und dieser Zustand ist ganz stabil. Ja das Selen hält nicht nur jene Wärmemenge bei gewöhnlicher Temperatur fest, es nimmt sie auch unter günstigen Umständen leicht auf. Bekanntlich erhält man meist dasselbe als ein rothes Pulver, wenn es aus Verbindungen oder Auflösungen bei niederer Temperatur ausgeschieden wird. So fällen schweflige Säure, Zinnchlorür, Zink, Eisen rothes Selen aus der selenigen Säure. Selenwasserstoffwasser setzt rothes Selen an der Luft ab. Amorphes, wie krystallinisches Selen werden

1) Pogg. Ann. Bd. 53, S. 266.

von concentrirtem Schwefelsäurehydrat bei 40° aufgelöst; die grüne Flüssigkeit giebt beim Vermischen mit Wasser rothes Selen ab. Das rothe Selen ist aber nichts anderes, als amorphes im Zustande grofser Zertheilung. Denn letzteres erscheint ebenfalls in dünnen Schichten roth und giebt einen rothen Strich. Der rothe Niederschlag wird schwarz, wenn die Flüssigkeit über 50° erhitzt wird, da er hier erweicht und zur glänzenden glasigen Masse zusammensintert. Endlich fand Graf Schaffgottsch [1]) für denselben ein gleiches specifisches Gewicht wie für das geschmolzene amorphe. Es betrug 4,259, und nachdem es zusammengesintert, 4,264, während das des glasigen 4,276—4,286, und das des körnigen 4,796—4,805 bei 20° C. war. Zum Ueberflusse habe ich die Wärmeentwicklung bei diesem Niederschlage hervorgerufen. Am bequemsten wendet man ihn hierzu zusammengesintert an, da er sich dann gepulvert leicht unter der Luftpumpe über Schwefelsäure trocknen läfst. Wird er darauf in die Dämpfe des siedenden Wassers gehalten, so steigt das Thermometer bei der Umwandlung auf 125°—130°. Das feinzertheilte rothe Selen giebt äufserst schwierig bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser ab; vollständig dasselbe zu trocknen, ist mir nicht gelungen. Setzt man es der Hitze der Sonnenstrahlen aus, so wird es bereits allmälig krystallinisch. Um das Entweichen der Wärme zu beobachten, wählt man am besten eine Temperatur von 80°, die Dämpfe des gewöhnlichen Brennspiritus, in denen bereits der Uebergang rasch erfolgt.

Nicht in allen Fällen wird das Selen bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Verbindungen amorph abgeschieden. Die Lösungen von Selenkalium, Selenammonium, setzen bekanntlich stets an der Luft krystallinisches Selen ab. Die Krusten, die sich auf ihrer Oberfläche bilden, bestehen ganz aus kleinen Krystallen, die sehr deutlich und bestimmbar unter dem Mikroskope sind. Ihr specifisches Gewicht fand ich bei 15° C. gleich 4,808.

Noch mufs ich aufmerksam machen auf das verschie-

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43 S. 308.

dene elektrische Leitungsvermögen, welches das glasige und krystallinische Selen besitzen. Ersteres ist bis jetzt allein untersucht und hat sich als ein Isolator gezeigt. Das körnige Selen leitet weit besser und zeigt dabei das auffallende Verhalten, dafs sein Widerstand bedeutend beim Erwärmen abnimmmt. In ein Tiegelchen voll geschmolzenen Selen's tauchte ich zwei Kohlenplättchen und führte die amorphe Masse in den krystallinischen Zustand über, indem ich sie kurze Zeit im Trockenapparate einer Temperatur von 140° aussetzte. Sie wurde dann nebst einem Galvanometer von etwa 200 Windungen und astatischer Nadel in den Strom eines Grove'schen Elements eingeschaltet. Während das Selen unter diesen Umständen der Nadel keine Abweichung gestattete, so lange es noch amorph war, lenkt es sie jetzt bei gewöhnlicher Temperatur 17° ab. Beim Erwärmen nimmt die Ablenkung noch zu, beträgt bei 210° C. bereits 80°. Würde diefs so fortdauern, so würde unser Körper bei der Glühhitze fast wie die gewöhnlichen Metalle leiten. Allein nach der Aufnahme der latenten Wärme bei 217° geht die Nadel plötzlich auf 20° zurück.

Die allotropischen Zustände des Schwefels und Selens sehen wir durch die latente Wärme bedingt. Wahrscheinlich werden dieselben auch bei den übrigen Körpern dadurch hervorgerufen, wenngleich die Verhältnisse nicht so einfach, wie oben, sind. Schrötter machte [1]) die wichtige Entdeckung, dafs die rothe Modification des Phosphors sich nicht nur durch die Einwirkung des Lichtes, sondern auch der Wärme darstellen läfst. Wird nämlich farbloser gewöhnlicher Phosphor längere Zeit auf 210°—250° gehalten, so verwandelt er sich allmälig in einen rothen festen Körper. Ohne Zweifel findet hierbei ebenfalls eine Wärmeentwickelung statt, wenngleich dieselbe nicht durch das Thermometer zu erkennen seyn wird, da sie zu langsam vor sich geht. Es läfst sich dieses jedoch daraus schliefsen, dafs der rothe Phosphor bei 260° schmilzt und dabei wieder farblos wird. Die latente Wärme, welche er alsdann

1) Pogg. Ann. Bd. 81, S. 276.

aufnimmt, mufs er früher abgegeben haben. Er ist dem krystallinischen Selen analog, während der farblose dem amorphen entspricht. Schrötter hält den rothen Phosphor für amorph, da sich keine Spur einer krystallinischen Structur an demselben wahrnehmen läfst. Wir müssen jedoch bedenken, dafs er durch obiges Verfahren entweder nur höchst fein zertheilt, als ein von Wasser schwer benetzbares Pulver, oder etwas zusammengesintert in der Form von Krusten erhalten wird. Können wir unter diesen Umständen auch kein krystallinisches Gefüge beobachten, so ist damit noch nicht der Amorphismus dargethan. Für meine Analogie spricht aufser dem Verhalten zur Wärme das gröfsere specifische Gewicht, welches der rothe Phosphor besitzt. Sie erklärt auch, weshalb die Krystallform des gewöhnlichen Phosphors, die dem regulären Systeme angehört, nicht mit dem chemischen Charakter unserer Körper übereinstimmt, die wahre wird bei der rothen Modification zu suchen seyn. Im regulären Systeme steht die Anordnung der Theilchen derjenigen am nächsten, welche im flüssigen sowie im amorphen Zustande vorhanden ist. Die schönen Untersuchungen, welche Schrötter über das chemische Verhalten des rothen Phosphors anstellte, erlangen bei meiner Deutung vielleicht noch ein gröfseres Interesse. Die Indifferenz, welche der Körper gegen Stoffe besitzt, mit denen er sich sonst so begierig vereinigt, zeigt uns den Einflufs der Wärme und giebt vielleicht einstens Aufklärung über die Ursache, weshalb die Körper in *statu nascendi* so leicht chemische Verbindungen mit einander schliefsen. Merkwürdig bleibt es, dafs die Abgabe der latenten Wärme erst bei 210° und so langsam erfolgt, obgleich die Masse hinreichend leichtflüssig ist. Auch die Einwirkung des Lichts auf den Phosphor ist eigenthümlich; beim Selen habe ich sie nicht wahrnehmen können. Denn die Umwandlung, die das rothe Selen beim Trocknen in den Sonnenstrahlen erfährt, mufs auf Rechnung der Temperatur gesetzt werden.

IV. *Ueber eine neue allgemeine Trennungsmethode solcher Körper, welche sich in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen; von W. Heintz,*

Professor der Chemie zu Halle.

Seitdem die Chemie sich zu einer Wissenschaft zu erheben anfing, war es das eifrigste Bestreben aller derer, welche sie zu fördern zu ihrem Lebensziele setzten, die Methoden der Untersuchung zu vervollkommnen und zu vermehren. Man sollte daher kaum glauben, dafs jetzt noch es möglich ist, eine in ihrem Principe gänzlich neue Methode zu ersinnen.

Dennoch ist diefs der Fall. Ein Beispiel hierfür liefern die neuen Methoden, den Harnstoff quantitativ zu bestimmen, welche von mir[1]), Bunsen[2]) und Millon[3]) angegeben worden sind, und deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dafs nicht die Eigenschaften der Substanz selbst, nicht die einer Verbindung, sondern die eines Zersetzungsproducts derselben benutzt werden, um sie ihrer Menge nach zu bestimmen. Die Idee, welche dieser Untersuchungsmethode zum Grunde liegt, hat freilich in den Methoden der Elementaranalyse ihren Vorläufer gehabt, allein diese unterscheiden sich von jener dadurch, dafs durch die Ausmittelung der Zersetzungsproducte einer Substanz auf die Menge der Elemente, aus denen sie besteht, geschlossen werden soll, während dort durch die Menge eines Zersetzungsproducts einer Substanz ihre Menge selbst in einem Gemisch von Stoffen bestimmt wird.

Fast noch mehr als die eben erwähnte, erst in neuerer Zeit in Anwendung gebrachte Untersuchungsmethode, möchte die im Folgenden zu beschreibende in ihrem Principe als neu betrachtet werden dürfen, und ohne Zweifel wird sie

1) Pogg. Ann. Bd. 66, S. 114.*
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65 S. 375.*
3) *Compt. rend. T. XXVI. p.* 119.

einen viel gröfseren Einflufs auf unsere Kenntnifs, namentlich organischer Substanzen, ausüben, als jene, weil das Princip, auf welches sie sich gründet, ein sehr einfaches und allgemeines ist. Ihr Zweck ist jedoch nicht sowohl die Menge gewisser Substanzen zu bestimmen, als vielmehr Körper, die nach den bisherigen Untersuchungsmethoden gar nicht oder nur äufserst schwer und mit sehr grofsem Substanzverlust von denen zu trennen waren, mit denen sie zusammen vorkommen, rein darzustellen, und dadurch es möglich zu machen, die Natur einer Mischung selbst sehr ähnlicher Substanzen zu ermitteln. Zugleich kann sie unter Umständen dazu dienen, die Reinheit eines Körpers zu erweisen.

Die Methoden der Scheidung der Körper waren anfangs nur auf die verschiedene Löslichkeit derselben in verschiedenen Lösungsmitteln oder auf die Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften, wie ihres Aggregatzustandes, ihrer Krystallform etc. gegründet. Später benutzte man den Umstand, dafs solche Substanzen, die sich gegen alle Lösungsmittel und in ihren physikalischen Eigenschaften ziemlich gleich verhalten, Verbindungen bilden können, deren Löslichkeit oder deren physikalische Eigenschaften aber äufserst verschieden sind, zu ihrer Scheidung. Man stellte aber diese Verbindungen eines solchen Stoffgemischs dar, und liefs nun das Lösungsmittel darauf einwirken. Man hat ferner den Grad der Verwandtschaft angewendet, um Substanzen zu scheiden, welche zu einander einen gewissen Grad von Verwandtschaft haben, zu anderen Stoffen aber sich sehr verschieden verhalten. Man destillirte Salpetersäure über, indem man Schwefelsäure und salpetersaures Kali in geeigneten Apparaten erhitzte; man schied metallisches Antimon ab, indem man Eisen in der Glühhitze auf Schwefelantimon einwirken liefs; man erzeugte aus Schwefelbaryum Chlorbaryum, indem man es mit Salzsäure übergofs, aus Chlorbaryum kohlensaure Baryterde, indem man es mit kohlensauren Alkalien niederschlug etc.

Allein eine Methode zu ersinnen, um Stoffe, deren Ver-

bindungen eben sowohl als sie selbst sich gegen Lösungsmittel und in ihren übrigen Eigenschaften äufserst nahe stehen, und die keine chemische Verwandtschaft zu einander haben, von einander zu trennen, ist der neuesten Zeit vorbehalten geblieben. Liebig [1]) war der erste, welcher sie in Anwendung brachte, ohne jedoch auf die Neuheit des ihr zu Grunde liegenden Princips, und die äufserst allgemeine Anwendbarkeit derselben in etwas veränderter Form aufmerksam zu machen, ja selbst ohne es bestimmt auszusprechen, dafs der Grad der chemischen Verwandtschaft eine wesentliche Rolle bei derselben spielt.

Es ist ihm nämlich auf folgende Weise gelungen, Buttersäure, Valeriansäure und Essigsäure von einander zu trennen.

Er sättigte die Hälfte eines solchen Gemischs mit kohlensaurem Natron, fügte darauf die andere Hälfte hinzu, und destillirte die Mischung. Es destillirt unter allen Umständen Buttersäure über, während saures essigsaures Natron im Rückstande bleibt. Je nach der Menge der einzelnen Säuren, destillirt, wenn z. B. die Essigsäure in gröfster Menge vorhanden ist, neben Buttersäure die ganze Menge der Valeriansäure und selbst noch Essigsäure über, während im Rückstande saures essigsaures Natron zurückbleibt; wenn dagegen die Buttersäure vorwaltet, so erhält man im Destillate reine Buttersäure, wogegen sich in der Retorte ein Gemenge von saurem essigsauren und valeriansauren, und selbst vielleicht von buttersaurem Natron findet. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation mit den so geschiedenen Säurengemischen gelingt es endlich, nicht die ganze Menge, aber doch den gröfsten Theil der einzelnen Säuren rein zu erhalten. Von der Reinheit derselben kann man sich leicht durch Bestimmung des Kochpunkts der verschiedenen Destillate überzeugen.

Nach diesen Versuchen von Liebig treibt die Essigsäure Valeriansäure und Buttersäure, ferner die Valeriansäure Buttersäure aus ihrem Natronsalze aus, wenn

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 71, S. 355.

diese mit jenen Säuren gemischt der Destillation unterworfen werden. Dafs letzteres der Fall ist, erklärt Liebig durch den Umstand, dafs der Kochpunkt der Valeriansäure um 20° C. höher liegt, als der der Buttersäure. Er sagt: »das Natron, indem es sich mit der einen (Säure) und zwar mit der minder flüchtigen, hier der Valeriansäure, verbindet, nimmt dieser die Verdampfbarkeit bei dem Wärmegrade, bei welchem die andere siedet.«

Allein die dritte Säure, welche er zu seinen Versuchen benutzt hat, verhielt sich schon ganz anders. Obgleich nämlich die Essigsäure einen viel niedrigeren Kochpunkt hat, als die Valeriansäure und Buttersäure, so ist sie es doch gerade, welche bei Liebig's Versuchen hauptsächlich im Rückstande blieb. Liebig schreibt diefs dem Umstande zu, dafs sich ein saures essigsaures Salz bildet, welches durch Buttersäure und Valeriansäure nicht zersetzt wird.

Man ersieht hieraus, dafs Liebig bei der Erklärung seiner Versuche gar kein Gewicht darauf legt, dafs der Grad der Verwandtschaft der Basis zu den Säuren des Gemenges auf ihre Resultate von Einflufs ist. Dafs diefs aber der Fall ist, liegt auf der Hand. Allein auf der andern Seite folgt aus dem Umstande, dafs Buttersäure überdestillirt, Valeriansäure dagegen zurückbleibt, wenn ein Gemenge derselben mit dieser Säure zur Hälfte mit Natron gesättigt und destillirt wird, noch nicht, dafs ihre Verwandtschaft zum Natron unter allen Umständen gröfser sey, als die der Valeriansäure. Denn es kommt allerdings nebenbei in Betracht, dafs diese Säure schwerer flüchtig ist, als jene. Bekanntlich wird in den meisten Fällen die Stärke der Verwandtschaft zweier Körper zu einander durch die Wärme gemindert, namentlich in dem Falle, wenn die Temperatur höher liegt, als der Kochpunkt eines derselben. Geschieht diefs nun in dem vorliegenden Falle in dem Grade, dafs bei einer bestimmten Temperatur die Verwandtschaft der Buttersäure zum Natron, die wir als nur wenig stärker annehmen wollen, als die der Valeriansäure

zu

zu derselben Basis, so weit verringert wird, dafs die der schwerer flüchtigen Valeriansäure überwiegt, bevor ihr Kochpunkt erreicht wird, so wird erstere überdestilliren, diese an Natron gebunden bleiben.

Es ist demnach der Erfolg eines solchen Versuchs nicht allein von dem Grade der Verwandtschaft der flüchtigen Säuren zu der Basis, und ebenfalls nicht allein von dem Grade ihrer Flüchtigkeit, sondern von dem Verhältnifs beider Umstände zu einander und von der Intensität der Wirkung der höheren Temperatur auf die Stärke der Verwandtschaft derselben abhängig. Diefs will sagen: Wenn ein Gemenge zweier Säuren, von denen die schwerer flüchtige auch die stärkere Verwandtschaft zu der angewendeten Basis besitzt, der Liebig'schen Trennungsmethode unterworfen wird, so wird diese offenbar an letztere gebunden bleiben, die andere überdestilliren. Hat dagegen die leichter flüchtige die gröfsere Verwandtschaft, so kann sie entweder überdestilliren oder in der Retorte zurückbleiben, je nachdem die Stärke ihrer Verwandtschaft durch die angewendete Temperatur unter die der anderen Säure herabgedrückt worden ist, oder nicht. Dafs hierbei übrigens die Möglichkeit der Bildung eines sauren Salzes von grofsem Einflufs seyn kann, versteht sich von selbst.

Diese Gedankenfolge, deren allgemeines Resultat also das war, dafs bei jener von Liebig angegebenen Scheidungsmethode der Verwandtschaftsgrad von wesentlichstem Einflufs ist, führte mich auf die Idee zu versuchen, ob es nicht gelingen sollte, eben durch den Grad der Verwandtschaft solche Körper von einander zu trennen, deren Eigenchaften sowohl, wenn sie sich im freien Zustande befinden, als wenn sie an andere Substanzen gebunden sind, sich so nahe kommen, dafs man sie bisher nicht oder nur unvollkommen zu scheiden vermochte. Ich dachte hierbei zunächst an die festen fetten Säuren, mit denen ich mich schon seit längerer Zeit erfolglos beschäftigte eben weil die bis dahin angewendeten Methoden so höchst

unvollkommen waren. Um auf sie eine auf jenes Princip gebaute Methode anzuwenden, kam es darauf an, eine Substanz zu finden, die in Alkohol gelöst sie aus ihrer alkoholischen Lösung vollständig niederzuschlagen vermöchte. Diese fand sich im essigsauren Bleioxyde. Ungeachtet in diesem Falle Essigsäure frei wird, so fällt doch die ganze Menge der fetten Säure an Bleioxyd gebunden nieder, nicht, weil die fetten Säuren überhaupt stärkere Säuren wären, als die Essigsäure, sondern, weil ihre Verwandtschaft zum Bleioxyde durch die Unlöslichkeit der daraus resultirenden Verbindungen so vergröfsert wird, dafs eine kleine Menge Essigsäure die Bildung derselben nicht zu hindern vermag.

Die beste Methode zur Scheidung der verschiedenen festen Fettsäuren ist folgende: Man bringt eine so grofse Menge Alkohol, dafs die der Scheidung zu unterwerfende Menge fetter Säure selbst bei 0° C. darin aufgelöst bleiben würde, ins Kochen, löst dann die fette Säure darin auf, und tröpfelt nun allmälig eine kochende Lösung von so viel krystallisirtem Bleizucker ein, dafs nur etwa die Hälfte der Säuren an Bleioxyd gebunden werden kann. Bei den meisten fetten Säuren, wie Stearinsäure, Margarinsäure, Aethalsäure, Palmitinsäure beträgt die Menge des anzuwendenden Bleizuckers etwa ein Drittheil der fetten Säure. Hat man die genügende Menge Alkohol angewendet, so bleibt die Mischung der alkoholischen Lösungen klar, so lange sie im Kochen begriffen ist, trübt sich aber bei der geringsten Abkühlung, und nach dem Erkalten hat sich die ganze Menge des Bleioxyds, verbunden mit etwa der Hälfte der fetten Säure, niedergeschlagen. Sollte schon in der Kochhitze ein Niederschlag entstehen, so ist die Menge des angewendeten Alkohols zu gering gewesen, und man thut dann besser, nicht Alkohol, sondern einige Tropfen Essigsäure zuzusetzen, wodurch man leicht die Lösung des schon in der Kochhitze sich abscheidenden Bleisalzes erreicht. Man filtrirt nach dem Erkalten, und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis das Filtrat durch Wasser

nicht mehr getrübt wird, was äufserst leicht und schnell von Statten geht.

Jetzt kommt es darauf an, aus dem Niederschlage sowohl, als aus der Flüssigkeit die Säure wieder darzustellen. Das Bleisalz versetzt man, so wie es mit Alkohol durchzogen vom Filtrum genommen wird, mit etwas Salzsäure, und kocht die Mischung nur kurze Zeit. Das Chlorblei scheidet sich vollständig ab, und sinkt schnell zu Boden, während die fette Säure im Alkohol gelöst ist. Die davon geschiedene Lösung enthält jedoch etwas der Aethyloxydverbindungen der fetten Säure. Man übersättigt sie deshalb mit Kalihydrat und kocht so lange, bis die Zersetzung des Aethers vollständig geschehen seyn mufs, fügt dann Wasser hinzu und verjagt durch Abdampfen den gröfsten Theil des Alkohols. Dann endlich scheidet man die Säure durch Kochen mit Salzsäure aus dem Kalisalze ab.

Die alkoholische Lösung fällt man, um die Säure wieder zu gewinnen, durch einen geringen Ueberschufs einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, filtrirt den Niderschlag ab, und behandelt ihn ebenso, wie so eben beschrieben worden ist. Der Alkohol, welcher etwas freie Essigsäure und einen geringen Ueberschufs an essigsaurem Bleioxyd enthält, kann durch schwaches Uebersättigen mit einer Mischung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, und durch Abfiltriren des gefällten kohlensauren Bleioxyds so weit gereinigt werden, dafs man ihn, ohne ihn vorher zu destilliren, als Brennspiritus verwerthen kann.

Uebrigens kann man, da die Scheidung doch keine absolut vollständige ist, die Bleioxydniederschläge, statt sie auszuwaschen, nur unter einer kräftigen Presse auspressen, und dann entweder durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure oder besser durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure und nachher mit Kalihydrat und Salzsäure, wie es oben angegeben ist, zersetzen. Man bestimmt darauf den Schmelzpunkt der beiden Säureportionen. Ist derselbe nahe gleich, und sind die physikalischen Eigenschaften derselben gleichfalls nicht wesentlich verschieden, so kann man mit

Sicherheit schliefsen, dafs die untersuchte Substanz kein Gemisch war, sondern im Wesentlichen nur aus *einer* solchen bestand, die vielleicht nur durch eine geringe Menge einer anderen verunreinigt war. In diesem Falle kann man beide Portionen wieder vereinigen und durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen, um die Natur der so gewonnenen reinen Säure auszumitteln.

Findet man dagegen den Schmelzpunkt beider Säureportionen wesentlich verschieden, und sind auch die physikalischen Eigenschaften derselben von einander abweichend, so thut man am besten, beide Säureportionen nochmals derselben Scheidungsmethode zu unterwerfen, und diefs so oft zu wiederholen, bis der Schmelzpunkt der zuletzt geschiedenen Portionen, so wie ihre physikalischen Eigenschaften nahe gleich sind. Diese zuletzt erhaltenen Portionen vereinigt man darauf wieder und krystallisirt sie aus Alkohol ein- oder zweimal um, worauf man sie der weiteren Untersuchung unterwirft, um ihre Natur, namentlich ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Es gelingt auch drei und mehr Säuren, welche ein Gemisch ausmachen, nach dieser Methode zu scheiden, wenn man nicht blofs die äufsersten Portionen, welche die stärkste und schwächste Säure enthalten müssen, sondern auch die mittleren wiederholentlich dieser Methode unterwirft.

In denjenigen Fällen übrigens, in welchen eine der abgeschiedenen Säuren ein schön krystallinisches Gefüge annimmt, wenn sie aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, ist es meist nicht nöthig, die Scheidung nach obiger Methode mit dieser Portion nochmals vorzunehmen. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung kann man die darin enthaltene Säure gewöhnlich vollkommen rein erhalten.

Glaubt man nun auf diese Weise eine oder mehrere reine Säuren dargestellt zu haben, so kann man die oben beschriebene Methode nochmals auf sie in Anwendung bringen, um dadurch ihre Reinheit darzuthun. Ist die Säure nämlich rein, so müssen die beiden nach derselben

erhaltenen Portionen genau gleiche Eigenschaften, namentlich gleichen Schmelzpunkt haben, während diefs bei einer nicht reinen Säure schwerlich jemals vorkommen wird.

Es bleibt mir nun noch übrig, Beläge dafür zu geben, dafs diese neue Scheidungsmethode für die festen fetten Säuren wirklich ihrem Zwecke entspricht.

Wenn man Hammeltalg in kochendem Aether auflöst und durch Erkalten krystallisiren läfst, so scheidet sich ein Körper ab, der, wenn er hinreichend oft aus Aether umkrystallisirt ist, von Lecanu [1]) für reines Stearin erklärt worden ist. Man vermag allerdings durch ferneres Umkrystallisiren den Schmelzpunkt desselben nicht über 62° C. zu erhöhen. Dieser Körper ist von Lecanu [1]), Liebig und Pelouze [2]) und Aerzbacher [3]) untersucht worden. Während die Resultate, welche ersterer und letzterer gewonnen haben, ziemlich nahe übereinstimmen, wenn man die von Lecanu nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs umrechnet, weichen die von Liebig und Pelouze nicht allein von dieser, sondern auch unter sich sehr bedeutend ab. Zum Vergleich stelle ich die Mittelzahlen ihrer Analysen hier zusammen:

	Lecanu.	Liebig u. Pelouze.	Aerzbacher.
Kohlenstoff	76,95	75,4	76,51
Wasserstoff	12,38	12,3	12,28
Sauerstoff	10,67	12,3	11,21
	100.	100.	100.

Aerzbacher, welcher neben dem Stearin aus Hammeltalg das aus dem Rindstalg analysirte, fand die Zusammensetzung beider Sorten desselben höchst verschieden. Dieses enthält nämlich 78,74 Proc. Kohlenstoff. Er glaubt durch die Resultate seiner Versuche nicht allein die Verschiedenheit dieser beiden Körper nachgewiesen, sondern

1) Pogg. Ann. Bd. 31, S. 638.* Journ. f. prakt. Chem. Bd. 2, S 124.*
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 19, S. 264.*
3) Ebend. Bd. 70, S. 239.*

auch die Abweichungen der Resultate von Lecanu und Liebig und Pelouze erklärt zu haben, indem er annimmt, dafs ersterer Rindstalg-, letztere Hammeltalgstearin analysirt haben. Jenes hält er für eine Verbindung von 1 Atom Glycerin, 2 Atomen Stearinsäure und 8 Atomen Wasser, letzteres von eben so viel Glycerin und Stearinsäure mit 4 Atomen Wasser. Er vergifst jedoch gänzlich, die Resultate der genannten Forscher nach dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffs umzurechnen, um sie mit seinen danach berechneten Analysen vergleichbar zu machen. Hätte er diefs gethan, so würde er gefunden haben, dafs Lecanu's Analyse des Stearins mit der seinigen des Hammeltalgstearins nahe übereinstimmt, aber dafs Liebig und Pelouze im Mittel mehr als 1 Proc. Kohlenstoff weniger gefunden haben, als er. Wie wenig demnach auf die von ihm aufgestellten Formeln für jene beiden Körper zu geben ist, leuchtet von selbst ein, und es handelt sich zunächst darum, zu ermitteln, welches die Gründe für jene so sehr abweichenden Resultate verschiedener Chemiker sind.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Hammeltalgs aus der ätherischen Lösung erhielt ich endlich einen Körper, dessen Schmelzpunkt durch fernere Umkrystallisation nicht erhöht werden konnte. Diese Substanz hatte alle Eigenschaften, welche für das reine Stearin angegeben werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 62° C.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

0,3357 Grm. dieses Stearins gaben 0,9445 Grm. Kohlensäure und 0,375 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,2576 Grm. oder 76,74 Proc. Kohlenstoff und 0,0417 Grm. oder 12,42 Proc. Wasserstoff, Zahlen, die zwischen denen von Lecanu und Aerzbacher in der Mitte liegen.

	Lecanu.	Heintz.	Aerzbacher.
Kohlenstoff	76,95	76,74	76,51
Wasserstoff	12,38	12,42	12,28
Sauerstoff	10,67	10,84	11,21
	100.	100.	100.

Die Analyse dieses Körpers bestätigt daher nur die früheren Angaben über die Zusammensetzung des Stearins.

Als ich jedoch aus dem vermeintlichen Stearin durch Verseifung die fette Säure darstellte, fand sich, dafs die so gewonnene keine Stearinsäure seyn könne, denn ihr Schmelzpunkt lag nicht bei 70° C., sondern bei 64° C.

Es war nun auszumitteln, ob diese Säure eine eigenthümliche bei 64° C. schmelzende, oder ob sie ein Gemenge von Stearinsäure mit einer andern fetten Säure sey. Im erstern Falle war das untersuchte Fett eine chemisch reine Substanz, aber eben nicht Stearin, sondern ein anderes Fett, im letzteren aber war es eine Mengung von Stearin mit einer andern fetten Substanz, von der es durch blofses Umkrystallisiren aus Aether nicht geschieden werden konnte.

Um hierüber ins Klare zu kommen, gofs ich in eine kochende alkoholische Lösung jener Säure eine gleichfalls kochend-heifse alkoholische Lösung von so viel essigsaurem Bleioxyd, dafs ungefähr die Hälfte derselben beim Erkalten gefällt wurde. Aus der abfiltrirten alkoholischen Lösung, wie aus dem Niederschlage, stellte ich die fetten Säuren nach der oben angegebenen Methode wieder dar. Die aus der alkoholischen Flüssigkeit erhaltene Säure schmolz bei 56° C., die aus dem Bleisalz abgeschiedene bei 67° C. Es ist daher klar, dafs das vermeintliche reine Stearin durchaus nicht rein ist, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei Fetten, und hieraus erklären sich auch die so sehr abweichenden Resultate der Analysen des von verschiedenen Chemikern nach Lecanu's Methode dargestellten Stearins. Mit der Untersuchung der Zusammensetzung des Hammeltalgs bin ich schon seit geraumer Zeit beschäftigt, und hoffe binnen Kurzem die durch Anwendung meiner neuern Scheidungsmethode gewonnenen Resultate der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Löst man Walrath in kochendem Aether auf und läfst die Lösung erkalten, so scheiden sich grofse schöne Blätter

eines Körpers aus, der vollkommen homogen erscheint und der Cetin genannt worden ist. Durch öfteres Umkrystallisiren soll der Schmelzpunkt dieser Krystalle höchstens auf 49° — 49°,5 C. gebracht werden können, und das Cetin, welches diesen Schmelzpunkt hat, haben Lawrence Smith [1]) und Stenhouse [2]) analysirt. Ihre Resultate weichen aber nicht unwesentlich von einander ab.

Mir ist es gelungen durch sehr häufiges Umkrystallisiren gröfserer Mengen Walrath aus der ätherischen Lösung ein Cetin zu erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 55°,5 C. liegt. Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Zahlen:

0,3185 Grm. gaben 0,9345 Grm. Kohlensäure und 0,3795 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,2549 Grm. oder 80,03 Proc. Kohlenstoff und 0,0422 Grm. oder 13,25 Proc. Wasserstoff. Im Folgenden stelle ich meine Resultate mit denen von Lawrence Smith und von Stenhouse zusammen:

	Smith.	Stenhouse.	Heintz.	Berechnet.		Berechnet.	
Kohlenstoff	79,71	78,66	80,03	80,17	C^{64}	80,00	C^{64}
Wasserstoff	13,30	13,21	13,25	13,15	H^{68}	13,33	H^{64}
Sauerstoff	6,99	8,13	6,72	6,68	O^{4}	6,67	O^{4}
	100.	100.	100.	100.		100.	

Die Resultate dieser Analysen stimmen, abgesehen von der Abweichung im Kohlenstoffgehalt bei Stenhouse, recht gut mit einander überein. Dessenungeachtet glaube ich, das so gewonnene Cetin nicht für eine reine Substanz halten zu dürfen, obgleich ich bis jetzt nock keine entschiedenen Beweise dafür beibringen kann. Ich hatte nämlich aus einer grofsen Menge Walrath nach häufig wiederholtem Umkrystallisiren endlich nur eine so geringe Menge jenes bei 53°,5 C. schmelzenden Körpers erhalten, dafs ich nur eine Analyse desselben anstellen konnte. Die weitere Untersuchung in Betreff dessen behalte ich mir vor.

Zunächst kam es mir darauf an nachzuweisen, dafs nicht blofs Aethalsäure bei der Verseifung des Walraths entsteht, also seine Zusammensetzung eine andere ist, als man

1) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 42, S. 247*.

2) Phil. Mag. April 1842. Vol. XX. p. 271*.

bisher geglaubt hat. Zu dem Ende benutzte ich ein Cetin, dessen Schmelzpunkt um 49° C. lag.

Um das Cetin zu verseifen, bediente ich mich jedoch nicht der von Lawrence Smith angewendeten Methode, weil sie keine Gewähr bietet, daſs die Verseifung desselben vollständig geschehen ist, sondern einer andern, die auch von Brodie [1]) zur Verseifung des Wachses angewendet worden ist, die ich jedoch viel früher angewendet habe, als mir Brodie's Arbeit zu Gesicht gekommen ist. Ich kochte nämlich das Cetin mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat so lange bis die vollständige Lösung desselben erreicht war. Kocht man die klare Lösung noch kurze Zeit, so kann man sicher seyn, vorausgesetzt daſs man eine zur Zersetzung genügende Menge Kali angewendet hat, daſs sie vollständig geschehen ist.

Ich benutzte die Gelegenheit, mich gleichzeitig zu überzeugen, ob noch glycerinhaltige Fette in dem untersuchten Cetin enthalten seyen. Zu dem Ende destillirte ich den Alkohol ab, nachdem etwas Wasser hinzugesetzt worden war, zersetzte die Seifen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, und dampfte die von der obenauf schwimmenden Fettschicht getrennte wäſsrige Lösung, nachdem sie mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt worden war, allmälig ein. Nachdem der gröſste Theil des schwefelsauren Kali's durch Krystallisation entfernt worden war, wurde die Mutterlauge zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten dieser Lösung blieb jedoch keine merkliche Spur Glycerin zurück. Das untersuchte Cetin enthielt daher keine glycerinhaltigen Fette mehr.

Um die fetten Säuren vom Aethal zu scheiden, löste ich die Fettmasse in Alkohol auf, übersättigte die Lösung mit Ammoniak, und schlug sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum nieder. Der Niederschlag ward sogleich filtrirt, und im Plantamour'schen Wasserbadtrichter mit Alkohol vollständig ausgewaschen. Aus dem Filtrat

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 71, S. 145*.

wurde der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand mit Aether ausgezogen, wobei noch eine gewisse Menge eines Barytsalzes zurück blieb, welches mit jenem mit Alkohol gewaschenen vereinigt und nach Zusatz von vielem Wasser durch Kochen mit Salzsäure zersetzt wurde.

Die so gewonnene fette Säure unterwarf ich nun der oben beschriebenen Trennungsmethode. Nach Zersetzung des Bleiniederschlags in der Weise, wie es dort angegeben ist, erhielt ich eine Säure, die bei 54° C. schmolz, während die aus der Alkohollösung gewonnene bei 45°,5 C. flüssig wurde.

Man ersieht hieraus, dafs das vermeintliche reine bei 49° C. schmelzende Cetin ein Gemenge von wenigstens zwei Aethalfetten sein mufs, und dafs daher die namentlich auf Lawrence Smith's Arbeit gegründete Ansicht, dafs der Walrath wesentlich aus einem Aethalfett, dem Cetin (Cetinsaurem Aethal), das mit etwas glycerinhaltigen Fetten gemischt sey, bestehe, wesentliche Modificationen erleiden mufs.

Die Untersuchung des Walraths, welche ich in Folge dieser Versuche vorgenommen habe, ist so weit gediehen, dafs ich die speciellen Resultate derselben baldigst der Oeffentlichkeit übergeben zu können hoffe.

Endlich habe ich bei der Untersuchung des Menschenfetts Gelegenheit gehabt, die Güte meiner neuen Scheidungsmethode aufs ausgezeichnetste bestätigt zu sehen. Sie hat mich zu der Entdeckung einer neuen schön krystallisirenden Säure geführt, welche ich Anthropinsäure nenne, und welcher ein im Menschenfett vorhandenes Glycerin enthaltendes Fett, das Anthropin, entspricht. Aufserdem fand ich im Menschenfett noch drei feste Fette: das Margarin, Palmitin und ein noch nicht vollständig erkanntes, das vielleicht mit dem Stearophanin identisch ist.

Ich will an dieser Stelle die Beläge für die Brauchbarkeit meiner Scheidungsmethode der fetten Säuren, welche ich aus dieser Untersuchung ziehen könnte, nicht im Ein-

zelnen ausführen, weil sich die Abhandlung über dieselbe unmittelbar an diesen Aufsatz anschliefsen soll. Ich verweise daher in Betreff dessen auf diese Arbeit.

Es ist an sich klar, dafs das Princip, welches der von mir auf die fetten Säuren angewendeten Scheidungsmethode zum Grunde liegt, auch auf andere Körper Anwendung finden kann. Allein es darf nicht übersehen werden, dafs die darauf basirten Methoden deshalb gegen die früher angewendeten sehr umständlich erscheinen, weil es nur durch Zufall gelingen kann, ein Gemisch zweier Substanzen gleich beim ersten Versuche so vollkommen zu scheiden, dafs man jede derselben im reinen Zustande erhält. Man wird sie daher nur da anwenden, wo die früheren Methoden keine oder nur eine unvollkommene Trennung erlauben. Allein grade für solche Substanzen eine Scheidungsmethode zu besitzen, ist äufserst wichtig, weil es eben dadurch erst möglich wird, ihre Natur kennen zu lernen, und es kann und darf in diesem Falle nicht darauf ankommen, ob sie umständlich ist oder nicht, wenn man nur mit ihrer Hülfe mehr erreicht, als man bisher zu erreichen im Stande war.

Deshalb will ich im Folgenden die Bedingungen aufstellen, welche erforderlich sind, damit eine ähnliche Scheidungsmethode, als die oben für die fetten Säuren angegebene, auf ein Gemisch zweier Substanzen mit Vortheil Anwendung finden könne, in der Voraussetzung, dafs es vergeblich versucht ist, sie auf andere Weise zu scheiden.

Die erste dieser Bedingungen ist, dafs diese Substanzen eine entschiedene chemische Verwandtschaft zu einem andern Körper äufsern, und dafs die daraus hervorgehenden Verbindungen so differente Eigenschaften von denen der unverbundenen Substanzen selbst besitzen, dafs sie leicht von ihnen geschieden werden können, d. h. mit anderen Worten: diese Verbindungen müssen in irgend einem Lösungsmittel unlöslich sein, worin die Substanzen selbst sich leicht lösen, oder umgekehrt, oder diese müssen bei einer gewissen Temperatur flüchtig seyn, jene nicht oder umge-

kehrt u. s. w. Will man daher diese Methode anwenden, so mufs man zunächst untersuchen, ob das ihr zu unterwerfende Gemisch diese Bedingung erfüllt.

Allein wenn diefs auch in irgend einer Weise der Fall ist, so folgt daraus doch noch nicht, dafs die danach ermittelte für den speciellen Fall passende Methode wirklich Erfolg haben mufs. Es mufs noch die Erfüllung einer andern Bedingung hinzukommen, und ob diefs der Fall ist, kann freilich erst durch den Scheidungsversuch selbst ermittelt werden. Der Grad der Verwandtschaft der das Gemisch constituirenden Substanzen zu dem Scheidungsmittel mufs nämlich verschieden seyn. Wäre er vollkommen gleich, so würde keine Scheidung erfolgen. Dasselbe Gemisch von beiden Substanzen würde sich in beiden getrennten Portionen wiederfinden. Ich glaube jedoch behaupten zu dürfen, dafs eine solche vollkommene Gleichheit der Verwandtschaft zweier Körper zu einem dritten niemals oder nur da vorkommt, wo die Flüchtigkeit bei einer gewissen Temperatur, oder der Grad der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen etc. den Verwandtschaftsgrad verstärken oder schwächen kann. In diesen Fällen wird es einen Punkt geben können, bei welchem die Verwandtschaft zweier Körper zu einem dritten genau gleich ist. Aber diefs ist dann eben nur bei einer genau bestimmten Temperatur der Fall. Dafs es zwei Körper giebt, welche bei allen Temperaturen zu einem dritten genau gleiche Verwandtschaft besitzen, ist dagegen höchst unwahrscheinlich.

Hat man demnach nur nachgewiesen, dafs jene erste Bedingung von dem Gemisch zweier Substanzen erfüllt wird, so kann man diese neue Scheidungsmethode mit Sicherheit in Anwendung bringen. Zunächst ermittelt man, wie viel des Scheidungsmittels annähernd nothwendig ist, um eine gewisse Menge des Gemischs vollständig in die daraus resultirende Verbindung umzuwandeln. Darauf versetzt man das Gemisch mit so viel von jener Substanz, dafs etwa nur die Hälfte desselben damit in Verbindung treten kann, und unterwirft diese Mischung nun der Einwirkung derje-

nigen Operation, durch welche die Scheidung der Substanzen selbst von den erzeugten Verbindungen bewerkstelligt werden kann, sey es nun der Destillation oder der Einwirkung eines Lösungsmittels etc. Wie die Scheidung in einzelnen Fällen ausgeführt werden mufs, hängt natürlich von den zur Scheidung benutzten Eigenschaften der Substanzen ab.

In der vorstehenden Arbeit sind wesentlich folgende Resultate enthalten:

1) Die fetten Säuren lassen sich durch partielle Fällung ihrer Lösung in Alkohol durch eine gleichfalls alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyde nach und nach, wenn auch nicht vollkommen, doch so weit von einander scheiden, dafs die Natur des Gemisches erkannt werden kann.

2) Das sogenannte reine Stearin, welches bei 61 bis 62° C. schmilzt, ist ein Gemenge zweier oder mehrerer Glycerin enthaltenden Fette.

3) Das sogenannte reine Cetin ist gleichfalls ein Gemenge mindestens zweier Aethal enthaltenden Fette. Sein Schmelzpunkt ist bei 49° — 49°,5 nicht unveränderlich, sondern kann durch Umkrystallisiren aus der ätherischen Lösung bis auf 53°,5 gebracht werden.

4) Der Walrath läfst sich durch Kochen mit einer kochenden Lösung von kaustischem Kali leicht verseifen.

V. *Ueber die Zusammensetzung des Menschenfetts; von W. Heintz.*

Seit den bekannten Untersuchungen von Chevreul[1]) sind mit dem Menschenfett meines Wissens keine Versuche angestellt worden, wodurch unsere Ansichten über die Zusammensetzung desselben verändert worden wären. Dieser giebt an, dafs es aus einem flüssigen Fett, dem Oleïn und einem festen, das er Stearin nennt, bestehe. Aus diesem hat er jedoch durch Verseifung nur Margarinsäure und keine Stearinsäure darstellen können. Es müfste daher nach ihm aus Oleïn und Margarin zusammengesetzt betrachtet werden.

Später hat es Lerch, wie Redtenbacher[2]) anführt, untersucht, und so viel der flüchtigen Säuren desselben daraus erhalten, dafs wenigstens die Gegenwart der Caprylsäure dargethan werden konnte. Aufserdem fand er in den daraus dargestellten fetten Säuren nur Oelsäure und Margarinsäure.

Vor längerer Zeit beschäftigte sich mein Freund E. Brücke, jetzt Prof. der Physiologie in Wien, längere Zeit in meinem Laboratorium damit, aus Menschenfett reine Margarinsäure darzustellen, was leicht gelingen mufste, wenn es aus Oleïn und Margarin bestände. Allein trotz der äufsersten Sorgfalt gelang es ihm nicht, nach der gewöhnlichen Methode durch Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung eine Säure zu erhalten, die als reine Margarinsäure hätte betrachtet werden dürfen. Ihr Schmelzpunkt lag, mochte sie noch so oft dieser Operation unterworfen werden, constant bei 56° C. Aufserdem erstarrte sie nicht in ineinander gewirrten Nadeln, wie diefs die Margarinsäure thut, sondern die Oberfläche der erstarrten Masse schien bedeckt mit warzenförmigen Erhöhungen, die keine Spur von Krystallisation zeigten.

1) *Recherches s. l. corps gras d'origine animale.*

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 57.*

Diese Erscheinung veranlafste mich, nachdem Brücke die Fortsetzung der Arbeit aufgegeben hatte, sie meinerseits wieder aufzunehmen, um die Ursache derselben auszumitteln. Die Vermuthung, welche am nächsten lag, war die, dafs neben Margarin noch ein anderes festes Fett im Menschenfett vorkomme, das bei der Verseifung zur Bildung einer andern festen Fettsäure Veranlassung giebt, welche durch blofses Umkrystallisiren nicht von der Margarinsäure getrennt werden kann.

Um mich hiervon zu überzeugen, suchte ich zunächst nach der Methode, welche man zur Darstellung des sogenannten reinen Stearins und Cetins angewendet hat, von deren Gemengtheit ich mich damals noch nicht überzeugt hatte, reines Margarin darzustellen. Zu dem Ende wurde Menschenfett einer Temperatur von mehreren Graden unter Null ausgesetzt, und das dabei fest gewordene von dem flüssigen Theile abgeprefst. Jenes löste ich darauf in wenig Aether, liefs bei niedriger Temperatur krystallisiren und wiederholte diese Operation mehrmals.

Auf diese Weise erhielt ich ein Fett, welches beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in concentrisch gruppirten oder durch einander gewirrten Krystallchen anschiefst, die unter dem Mikroskop als feine langgestreckte Blättchen erschienen. Ihre Form konnte ich wegen ihrer Kleinheit nicht sorgfältiger studiren. Wurde etwas desselben auf einer Thermometerkugel geschmelzt, so war es beim allmäligen Erkalten noch bei 50° C. dünnflüssig, wurde aber allmälig immer dicklicher, überzog sich bei 46° C. mit einer Haut, flofs bei 45° C. nicht mehr, wurde aber erst bei 42° — 43° C. trübe und undurchsichtig. Diese Erscheinung wiederholte sich vollkommen mit einer neu dargestellten Portion dieses Fettes.

Wurde dagegen sein Schmelzpunkt bestimmt, indem man es in einem Capillarrohr unter Wasser erhitzte, so wurde es erst bei 53° C. flüssig, die geschmolzene Masse trübte sich jedoch erst wieder bei 44° C.

Obgleich diese Eigenschaften schon auf die gemischte

Natur dieses Fettes hindeuteten, so glaubte ich doch es für rein halten zu dürfen, da sein Schmelzpunkt durch ferneres Umkrystallisiren aus der ätherischen Lösung nicht mehr erhöht werden konnte. Ich unterwarf es deshalb der Analyse.

0,2266 Grm. gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,6288 Grm. Kohlensäure und 0,248 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1715 Grm. oder 75,69 Proc. Kohlenstoff und 0,0276 Grm. oder 12,18 Proc. Wasserstoff.

0,334 Grm. lieferten 0,9292 Grm. Kohlensäure und 0,3655 Grm. Wasser, entsprechend 0,2534 Grm. oder 75,88 Proc. Kohlenstoff und 0,0406 Grm. oder 12,16 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.
Kohlenstoff	75,69	75,87
Wasserstoff	12,18	12,16
Sauerstoff	12,13	11,97
	100	100.

Als ich dieses vermeintliche Margarin verseifte und die Seife durch Kochen mit Salzsäure zersetzte, erhielt ich eine Säure, deren Schmelzpunkt nicht bei 60° C. lag, wie der der Margarinsäure, sondern bei 55° — 55°,5 C. Ich hielt deshalb diese Säure anfangs für Aethalsäure. Als ich jedoch von Neuem Margarin dargestellt hatte, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 53° C. lag, fand sich, dafs die daraus dargestellten Säuren einen Schmelzpunkt besafsen, der wesentlich von dem der Aethalsäure abwich. Er war in einem Falle 54°,5 C., in einem andern 53° C. Letztere Säure lieferte, als sie aus Alkohol umkrystallisirt wurde, eine bei 54°,5 C. schmelzende Säure, während die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Säure bei 52,5 — 53° C. schmolz.

Um mich nun zu überzeugen, dafs dieser niedrigere Schmelzpunkt nicht etwa von noch beigemengter Oelsäure herrührte, vereinigte ich sämmtliche Portionen der aus sogenanntem reinen Margarin dargestellten fetten Säuren, löste sie in Alkohol, und schlug die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd nieder. Der Niederschlag wurde gewaschen und mit

Aether

Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb nur eine Spur eines Bleisalzes zurück, welches durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure eine Spur einer fetten Säure lieferte, welche beim Erkalten fest wurde, also nicht aus Oelsäure bestehen konnte. Oleïnsäure war also in der fetten Säure und in dem vermeintlichen Margarin nicht mehr enthalten. Die aus dem Bleisalze auf die Weise, wie es in dem vorstehenden Aufsatze beschrieben ist, abgeschiedene Säure besafs aber einen Schmelzpunkt von 53°,5 C., war demnach keine Margarinsäure. Durch Umkrystallisiren konnte ich den Schmelzpunkt derselben nur auf 54°,5 C. erhöhen, ich glaubte es daher mit Aethalsäure oder mit einer neuen Säure zu thun zu haben, und unterwarf sie deshalb der Analyse. Jedesmal besonders dargestellte Portionen derselben lieferten folgende Zahlen:

0,2587 Grm. gaben 0,7125 Grm. Kohlensäure und 0,299 Grm. Wasser, entsprechend 0,1943 Grm. oder 75,11 Proc. Kohlenstoff und 0,0332 Grm. oder 12,83 Proc. Wasserstoff.

Aus 0,269 Grm. erhielt ich 0,7405 Grm. Kohlensäure nnd 0,3078 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,202 Grm. oder 75,09 Proc. Kohlenstoff und 0,0342 Grm. oder 12,71 Proc. Wasserstoff.

0,2687 Grm. lieferten 0,7388 Grm. Kohlensäure und 0,3047 Grm. Wasser. Die Rechnung ergiebt 0,2015 Grm. oder 75,00 Proc. Kohlenstoff und 0,0339 Grm. oder 12,61 Proc. Wasserstoff.

0,2707 Grm. endlich gaben 0,7468 Grm. Kohlensäure und 0,311 Grm. Wasser, entsprechend 0,2037 Grm. oder 75,25 Proc. und 0,0346 Grm. oder 12,78 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Kohlenstoff	75,11	75,09	75,00	75,25	75,29	C^{33}
Wasserstoff	12,83	12,71	12,61	12,78	12,55	H^{33}
Sauerstoff	12,06	12,20	12,39	11,97	12,16	O^{4}
	100.	100.	100.	100.	100.	

Hiernach schien diese Säure in der Mitte zu liegen zwischen der Margarinsäure und der Aethalsäure. Um mich

dessen zu vergewissern stellte ich verschiedene Salze derselben dar.

Das Barytsalz und das Silbersalz wurden gewonnen, indem die Säure in Alkohol gelöst mit kohlensaurem Natron gekocht und die filtrirte alkoholische Lösung mit Chlorbaryum oder mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde. Durch Waschen mit Alkohol und Wasser wurde es gereinigt. Das Bleizalz stellte ich dagegen einfach durch Fällen der kochenden alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd, Filtriren des nach dem Erkalten entstandenen Niederschlags und Waschen desselben mit Alkohol und Wasser dar.

Das Barytsalz lieferte bei der Verbrennung im Schiffchen im Sauerstoffstrom folgende Zahlen:

0,331 Grm. gaben 0,7088 Grm. Kohlensäure, 0,2917 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,099 Grm. kohlensaure Baryterde zurück. Demnach enthielt die Verbindung 60,21 Proc. Kohlenstoff, 9,79 Proc. Wasserstoff und 23,23 Proc. Baryterde.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	60,21	59,93	C^{38}
Wasserstoff	9,79	9,69	H^{32}
Sauerstoff	6,77	7,26	O^{3}
Baryterde	23,23	23,12	$\dot{Ba}^{1}$
	100.	100.	

Das Bleisalz gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

0,3142 Grm. lieferten 0,6265 Grm. Kohlensäure, 0,2505 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,018 Grm. Blei und 0,0739 Grm. Bleioxyd zurück. Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des Bleisalzes:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	54,11	54,16	C^{38}
Wasserstoff	8,85	8,75	H^{32}
Sauerstoff	7,19	6,56	O^{3}
Bleioxyd	29,85	30,53	$\dot{Pb}^{1}$
	100.	100.	

Das Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,347 Grm. gaben 0,6785 Grm. Kohlensäure, 0,2682 Grm. Wasser und 0,101 Grm. Silber. Diefs entspricht 0,1850 Grm. oder 53,31 Proc. Kohlenstoff, 0,0298 Grm. oder 8,59 Proc. Wasserstoff und 29,11 Proc. Silber.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	53,31	53,53	C^{33}
Wasserstoff	8,59	8,65	H^{32}
Sauerstoff	8,99	8,65	O^{4}
Silber	29,11	29,17	Ag^{1}
	100.	100.	

Die Resultate dieser Analysen stimmen so zusammen, dafs man versucht ist, eine Säure von der Formel $C^{33}H^{32}O^{3}+HO$ in dem Menschenfett anzunehmen, ähnlich wie Schwarz [1]) aus seinen Versuchen mit entfärbtem Palmöl schlofs, dafs dieses eine Säure von der Formel $C^{31}H^{30}O^{3}+\dot{H}$ enthielte. Allein schon der Umstand, dafs die geschmolzene Säure beim Erkalten nicht krystallinisch erstarrte, machte mich zweifelhaft, ob sie schon als rein betrachtet werden dürfe, aber noch mehr die Unwahrscheinlichkeit, welche obige Formel dadurch in sich trägt, dafs die Anzahl der Kohlenstoffatome durch eine ungerade Zahl ausgedrückt wird. Ich stellte deshalb Versuche an, um auf anderem Wege mich zuerst von der Gemengtheit meiner Substanz zu überzeugen, und gleich der erste gab den entschiedenen Beweis dafür. Ich unterwarf nämlich einen Theil der fetten Säure der trockenen Destillation. Das Destillat krystallisirte ich aus der alkoholischen Lösung mehrfach um, und erhielt endlich eine bei 60° C. schmelzende, beim Erstarren nadelförmig anschiefsende Säure, die ich ohne Zweifel für Margarinsäure halten durfte. Es war nicht anzunehmen, dafs bei der Destillation einer Säure, welche aus $C^{33}H^{33}O^{4}$ besteht, eine Säure entstehen könne, welche 1 Atom Kohlenstoff und Wasserstoff mehr enthält, während der Sauerstoffgehalt in beiden gleich ist. Es bleibt nichts übrig, als die Annahme, dafs bei der

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60 S. 58.*

Destillation jener Säure, die als ein Gemisch von Margarinsäure mit anderen Säuren zu betrachten ist, durch die Destillation namentlich die Margarinsäure unzersetzt übergegangen war, während die anderen Säuren, wenn nicht vollkommen, so doch in bedeutenderem Grade zersetzt worden waren.

Dieser Umstand verbunden mit dem, dafs die bisher angewendete Methode der Scheidung der fetten Säuren, auf die aus dem Menschenfett gewonnenen angewendet, nicht einmal die Reindarstellung auch nur *einer* derselben gestattet, nöthigte mich, nach einer andern Trennungsmethode derselben zu forschen Lange und vielfach habe ich mich bemüht, die gewöhnlich gebräuchlichen Principien der Scheidung auf die fetten Säuren anzuwenden, aber stets ohne Erfolg, wie zu erwarten, weil ja bekannt ist, wie aufserordentlich ähnlich, man möchte fast sagen gleich, sich die Verbindungen der verschiedenen fetten Säuren mit derselben Basis gegen Auflösungsmittel verhalten, bis ich endlich auf die Anwendung des Princips verfiel, wovon in dem vorstehenden Aufsatze die Rede ist, und das gewifs noch zu mancher nützlichen Scheidungsmethode führen wird.

Ich will hier nicht darauf zurückkommen, die von mir zur Trennung der festen fetten Säuren des Menschenfetts angewendete Methode nochmals zu beschreiben. Es genüge auf die im vorstehenden Aufsatz beschriebene zu verweisen.

Es bleibt mir nur übrig, die Methode anzugeben, durch welche ich den flüssigen Theil der durch Verseifung des Menschenfetts erhaltenen Säuren von dem festen Theile geschieden habe. Zuerst wendete ich die von Gusserow angegebene Methode an, die bekanntlich darauf beruht, dafs das Bleisalz der Oelsäure in Aether löslich ist, während das der festen fetten Säure sich nicht oder nur spurweise in diesem Lösungsmittel auflöst. Aber abgesehen davon, dafs diese Methode bei Scheidung von einigen Pfunden fetter Säure sehr kostbar ist, weil man ungeheurer Mengen Aether bedarf, um das beim Ausziehen mit diesem Lösungsmittel ein aufserordentlich grofses Volumen annehmende unlösliche

Bleisalz vollständig auszusüfsen, ist sie auch sehr zeitraubend. Ich habe daher später eine andere Methode vorgezogen, die sehr schnell zum Ziele führt, bei deren Anwendung jedoch freilich der Verlust einer nicht ganz geringen Menge auch der festen Säuren nicht zu vermeiden ist.

Ich prefste nämlich zuerst die fetten Säuren, so wie sie nach Zersetzung der Seife des Menschenfetts durch Salzsäure nach dem Erkalten als weiche Masse erhalten werden, unter einer sehr kräftigen Presse so stark als möglich aus, löste die schon härtliche Masse in dem dritten Theile ihres Gewichts heifsen Alkohols auf, liefs in möglichst niedriger Temperatur erstarren, prefste nochmals aus, und wiederholte diefs so oft, bis keine Spur von Oelsäure mehr in den festen Säuren aufzufinden war, welches gewöhnlich schon nach dreimaligem Abpressen der alkoholhaltigen Flüssigkeit erreicht war.

Aus diesen so erhaltenen festen fetten Säuren ist es mir gelungen, bei Anwendung der in dem vorstehenden Aufsatze genauer beschriebenen Methode, vier verschiedene feste fette Säuren zu gewinnen, welche sämmtlich, wenn sie im geschmolzenen Zustande allmäliger Abkühlung ausgesetzt werden, krystallinisch werden, aber sich dann schon durch ihr äufseres Ansehen wesentlich von einander unterscheiden.

Diejenige Säure, welche sich am leichtesten an Bleioxyd gebunden aus der erkaltenden alkoholischen Lösung abscheidet, habe ich nicht genauer studiren können, weil ich aus etwa $2\frac{1}{2}$ Pfd. Menschenfett nur etwa 0,2 Grm. derselben in vollkommen reinem Zustande erhielt. Aufserdem mufs ich noch bevorworten, dafs ihre Reinheit durch die Methode, welche ich im vorstehenden Aufsatze angegeben habe, nicht geprüft worden ist, eben weil mir nur so äufserst geringe Mengen derselben zu Gebote standen. Allein der Umstand, dafs sie aus der alkoholischen Lösung in kleinen durchsichtigen und perlmutterglänzenden Krystallblättchen krystallisirte und im geschmolzenen Zustande beim Erkalten eigenthümlich schuppig krystallinisch anschofs, mag dafür

sprechen, dafs sie möglichst rein war. Sie schmolz bei 69° C. und bei nochmaligem Umkrystallisiren aus der Alkohollösung wurde ihr Schmelzpunkt nicht mehr erhöht. Ich hoffe diese Säure in dem Hammeltalg und im Rindertalg, mit deren Untersuchung ich jetzt beschäftigt bin, in gröfserer Menge zu finden und ihre Natur dann leichter ermitteln zu können.

Die eine Analyse, welche ich mit dieser Säure nur anstellen konnte, lieferte folgende Zahlen.

0,2032 Grm. lieferten 0,565 Grm. Kohlensäure und 0,2317 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1541 Grm. oder 75,84 Proc. Kohlenstoff und 0,0258 Grm. oder 12,70 Proc. Wasserstoff.

Die Resultate dieser Analyse weisen nach, dafs diese Säure mehr Kohlenstoff enthält, als die Margarinsäure, und die gefundenen Zahlen stimmen nahe mit der Formel $C^{36} H^{36} O^{4}$ überein, während sie offenbar sehr abweichen von der der Stearinsäure.

	Gefunden.	Berechnet.		Berechnet.	
Kohlenstoff	75,84	76,06	C^{36}	76,69	C^{68}
Wasserstoff	12,70	12,68	H^{36}	12,78	H^{68}
Sauerstoff	11,46	11,26	O^{4}	10,53	O^{7}
	100.			100.	

Sie scheint daher in ihrer Zusammensetzung mit der Stearophansäure übereinzukommen, welche von Francis[1]) in dem Fette der Coccelskörner entdeckt worden ist und die nach ihm bei 68° C. schmelzen soll. Wenigstens die Analyse des Silbersalzes würde, wenn die Resultate nach dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet würden, nahe mit der Formel $C^{36} H^{35} O^{3}$ Ág übereinstimmen. Francis giebt an, dafs die Stearophansäure, wenn sie geschmolzen wird, beim Erkalten in sternförmigen Gruppen, ähnlich dem Wavellit, anschiefst. Aehnlich verhielt sich diese Säure, wenn sie noch nicht ganz rein war, und ihr Schmelzpunkt deshalb etwas unter 69° C. lag. Es ist da-

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 42, S. 254.

her wahrscheinlich, dafs beide Säuren identisch sind. Später hoffe ich auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können.

Die zweite Säure, welche nächst der eben erwähnten am leichtesten mit Bleioxyd verbunden aus der heifsen weingeistigen Lösung niederfällt, ist, wie es scheint, eine neue Säure, welche ich mit dem Namen Anthropinsäure belegen will, um daran zu erinnern, dafs ich sie aus dem Fett des Menschen zuerst dargestellt habe. Sie ist offenbar in gröfserer Menge im Menschenfett enthalten, als die Stearophansäure (?) allein der Umstand, dafs bei der Abscheidung dieser immer eine nicht unbedeutende Menge Anthropinsäure verloren geht und wiederum bei der Trennung der weniger Verwandtschaft zu dem Bleioxyde zeigenden Säuren ein Theil mit diesen gemengt bleibt, hat veranlafst, dafs ich aus der oben erwähnten Menge von etwa 2½ Pfund Menschenfett nur etwa 1 Grm. vollkommen reiner Anthropinsäure erhielt, welche, als sie der im vorstehenden Aufsatz angegebenen Prüfungsmethode unterworfen wurde, sich in zwei Säureportionen schieden, deren Schmelzpunkt nicht merklich verschieden war.

Diese Säure krystallisirt, wenn sie rein ist, aus der Alkohollösung in schönen breiten perlmutterglänzenden Blättchen, die ich bis zur Länge von fast 2 Linien beobachtet habe. Ist sie geschmolzen, so erstarrt sie beim Erkalten in schönen glänzenden breiten Blättern, welche das Licht stark reflectiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 56° C. oder 56°,2 C. Gegen Basen verhält sie sich wie die übrigen festen fetten Säuren. Die alkoholischen Lösungen ihrer Alkalisalze erstarren beim Erkalten zu einer opalisirenden Gallerte und alkalische Erd- und Metallsalze bringen in den Lösungen derselben unlösliche Niederschläge hervor.

Die Zusammensetzung dieser Säure habe ich leider noch nicht so ermitteln können, dafs ihre Zusammensetzung als bekannt betrachtet werden könnte. Die drei Analysen, welche ich von dieser Säure, ihrem Silberoxyd- und Baryterdesalze ausgeführt habe, sind nur unter zwei etwas unwahrscheinlichen Voraussetzungen in Uebereinstimmung zu

bringen, nämlich dafs die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in dem Hydrate der Säure um zwei gröfser ist als die des Wasserstoffs, und dafs das Barytsalz noch 1 Atom Wasser enthält, das es selbst bei 100° C. noch nicht verliert. Ich schicke voraus, dafs ich bei Darstellung der Salze die äufserste Vorsicht angewendet habe, indem ich nicht allein mich überzeugte, dafs die zu ihrer Darstellung angewendeten Lösungsmittel und Salze gänzlich frei waren von Chlor und schwefelsauren Verbindungen, sondern auch die Lösung der fetten Säure in einer Auflösung in kohlensaurem Natron im Wasserbade zur Trockne verdunstete und nun erst mit absolutem Alkohol auszog, wodurch ich die vollkommene Neutralität des Natronsalzes erreichen mufste.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

0,2128 Grm. der Säure lieferten 0,5928 Grm. Kohlensäure und 0,238 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1617 Grm. Kohlenstoff (= 75,99 Proc.) und 0,0264 Grm. Wasserstoff (= 12,40 Proc.).

0,2445 Grm. des Silbersalzes gaben 0,483 Grm. Kohlensäure, 0,1863 Grm. Wasser und 0,0706 Grm. Silber. Diefs entspricht 53,87 Proc. Kohlenstoff, 8,47 Proc. Wasserstoff und 28,88 Proc. Silber.

Aus 0,2867 Grm. des Barytsalzes erhielt ich 0,604 Grm. Kohlensäure, 0,2414 Grm. Wasser und im Platinschiffchen blieben 0,0827 Grm. kohlensaure Baryterde, welche mit Wasser befeuchtet, Lackmuspapier auch nicht spurweise bläute. Hieraus berechnen sich folgende Verhältnisse: 59,23 Proc. Kohlenstoff, 9,36 Proc. Wasserstoff und 22,39 Proc. Baryterde.

Aus diesen Zahlen kann man für das Anthropinsäurehydrat die Formel $C^{34}\overset{}{H}^{32}O^{4}$, für das Silbersalz $C^{34}H^{31}O^{3} + \dot{A}g$, für das Barytsalz $C^{34}H^{31}O^{3} + \dot{B}a + \dot{H}$ ableiten.

Anthropinsäure.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	75,99	76,12	C^{34}
Wasserstoff	12,40	11,94	H^{32}
Sauerstoff	11,61	11,94	O^{4}
	100.		

Anthropinsaures Silberoxyd.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	53,87	54,41	C^{34}
Wasserstoff	8,47	8,27	H^{31}
Sauerstoff	8,78	8,54	O^{4}
Silber	28,88	28,78	Ag^{1}
	100.	100.	

Anthropinsaure Baryterde.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	59,23	59,24	C^{34}
Wasserstoff	9,35	9,29	H^{32}
Sauerstoff	9,03	9,29	O^{4}
Baryterde	22,39	22,18	$\dot{B}a^{1}$
	100.	100.	

Man sieht, dafs auch selbst bei so unwahrscheinlichen Annahmen, wie die oben angegebenen, eigentlich die Uebereinstimmung der Resultate nicht so ist, wie man sie verlangen mufs, um sie für unzweifelhaft halten zu dürfen. Ich mufs mir daher die genauere Ausmittelung der Zusammensetzung dieser Säure für spätere Versuche vorbehalten. Schwerlich würde ich mich entschlossen haben diese Arbeit mit einer so wesentlichen Lücke zu veröffentlichen, wenn ich nicht fürchten müfste, bei einem ferneren Versuche, sie aus dem Menschenfett zu gewinnen, eben so wenig von dieser Substanz im reinen Zustande zu erhalten, wie das letzte Mal, und wenn nicht das Material zu der Wiederholung derselben in meinem jetzigen Wohnorte zu erhalten, mit grofsen Schwierigkeiten verbunden wäre. Ich hoffe aber diese Säure bei Gelegenheit der Untersuchung des Wallraths, des Hammel- oder Rindertalgs oder der Butter, mit

denen ich so eben beschäftigt bin, wiederzufinden, wo nicht sie später aus gröfseren Mengen Menschenfett darzustellen.

Dafs übrigens die Anthropinsäure eine eigenthümliche Säure ist, das beweisen ihre Eigenschaften und ihr Schmelzpunkt, da ja an der Ungemischtheit der von mir dargestellten Säure deswegen nicht gezweifelt werden kann, weil sie sowohl aus der alkoholischen Lösung, als wenn sie aus dem geschmolzenen Zustande durch Abkühlung in den festen übergeht, so ausgezeichnet krystallisirt, namentlich aber, weil ich sie durch theilweise Fällung mit essigsaurem Bleioxyde in zwei Säureportionen scheiden konnte, die keine Spur von Verschiedenheit zeigten. Es ist keine fette Säure bekannt, welche bei 56° C. schmilzt, und die aus Alkohol in breiten und grofsen Blättern und beim Erkalten, wenn sie geschmolzen ist, in breiten blättrigen Krystallen anschiefst. Die Aethalsäure, die bei 55° C. schmilzt, krystallisirt nach L. Smith [1]) aus Alkohol in moosförmig vereinigten Nadeln, und erstarrt, wenn sie geschmolzen ist, in strahlig vereinigten Nadeln.

Eher könnte sie schon mit der Madiasäure, die Luck [2]) aus dem Oele von *Madia sativa* dargestellt hat und welche bei 55° C. schmilzt, übereinkommen, allein diese Säure schiefst aus der alkoholischen Lösung in feinen, strahlig von einem Punkte ausgehenden Nadeln an. Die Resultate der Analysen von Luck stimmen mit den meinigen zwar nicht vollkommen, aber doch nahe überein, und auch Luck fand darin weniger Wasserstoff- als Sauerstoffatome. Fernere Untersuchungen müssen darüber Aufschlufs geben, ob diese Substanzen identisch sind oder nicht. Wären sie aber auch wirklich identisch, so scheint mir der Name Anthropinsäure doch passender für sie zu seyn, als Madiasäure, weil es uns natürlicherweise wichtiger seyn mufs, dafs diese Säure in uns selbst vorkommt, als dafs sie in einem so wenig wichtigen Körper, wie das Madiaöl, enthalten ist.

Die dritte Säure, welche aus dem Menschenfett abzu-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 241.*
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 124.*

scheiden mir gelungen ist, ist die Margarinsäure. Ich erhielt sie nach mehrfachem Umkrystallisiren der sie hauptsächlich enthaltenden Portion der fetten Säuren aus Alkohol in feinen schuppigen Krystallchen, die geschmolzen zu glänzenden durcheinander gewobenen Nadeln erstarrten, und deren Schmelzpunkt genau bei 60° C. lag.

Die Analyse der Margarinsäure aus Menschenfett lieferte folgende Zahlen:

0,3024 Grm. lieferten 0,836 Grm. Kohlensäure und 0,346 Grm. Wasser, entsprechend 0,228 Grm. Kohlenstoff (=75,40 Proc.) und 0,0384 Grm. Wasserstoff (=12,70 Proc.).

0,2653 Grm. gaben 0,7345 Grm. Kohlensäure und 0,3005 Grm. Wasser; diefs entspricht 0,2003 Grm. oder 75,51 Proc. Kohlenstoff und 0,0334 Grm. oder 12,59 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	75,40	75,51	75,55	C^{34}
Wasserstoff	12,70	12,59	12,59	H^{34}
Sauerstoff	11,90	11,90	11,86	O^{4}
	100.	100.	100.	

Das Barytsalz der Margarinsäure gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,242 Grm. desselben erzeugten bei der Verbrennung 0,5182 Grm. Kohlensäure, 0,219 Grm. Wasser, und im Schiffchen blieben 0,0708 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht folgenden Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	60,18	60,46	C^{34}
Wasserstoff	9,71	9,77	H^{33}
Sauerstoff	7,38	7,12	O^{3}
Baryterde	22,73	22,65	$\dot{Ba}$
	100.	100.	

Endlich die vierte fette Säure, welche der feste Theil der aus dem Menschenfett durch Verseifung erhaltenen Säuren enthält, ist die *Palmitinsäure*. Sie ist diejenige Säure, welche am spätesten durch essigsaures Bleioxyd aus der kochenden Lösung niedergeschlagen wird. Sie scheint in

gröfsester Menge in dem Menschenfett enthalten zu seyn, wenigstens habe ich von dieser Säure am meisten in reinem Zustande erhalten.

Die Palmitinsäure, welche ich aus dem Menschenfett erhalten habe, schmilzt genau bei 62° C. und erstarrt beim Erkalten nicht in Form deutlicher Nadeln, sondern zu perlmutterähnlich glänzenden undeutlich, wie es scheint blättrig, krystallisirten Massen. Aus der alkoholischen Lösung sich abscheidend bildet sie gleichfalls kleine Schüppchen, die vollständig weifs sind und sich in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leicht lösen. Gewöhnlich wird angegeben, die Palmitinsäure krystallisire, wenn sie im geschmolzenen Zustande der allmäligen Abkühlung überlassen wird, in büschelförmig vereinigten Nadeln. Diefs ist allerdings der Fall, wenn sie nur eine geringe Menge Margarinsäure enthält. Diejenigen Beobachter also, welche der Palmitinsäure jene Form zuschreiben, haben ohne Zweifel noch ein Gemenge von Palmitinsäure mit Margarinsäure unter Händen gehabt. Dagegen ist die Olidinsäure, welche nach Varrentrapp[1]) erhalten wird, wenn man Oelsäure der Einwirkung des schmelzenden Kali's aussetzt, durchaus nicht von der reinen Palmitinsäure zu unterscheiden. Wenn sie aus ihrer alkoholischen Lösung anschiefst, sowohl als wenn sie aus dem geschmolzenen Zustande in den festen übergeht, ist diese Säure der auf entsprechende Weise erhaltenen Palmitinsäure durchaus gleich. Dafs ihr Schmelzpunkt bei 62° C. liegt, wie der der reinen Palmitinsäure und dafs sie mit derselben gleiche Zusammensetzung hat, scheint schon durch Varrentrapp's Analysen nachgewiesen zu sein. Wenigstens stimmen die Analysen des Silbersalzes, wenn sie nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet werden, nahe mit der Formel $C^{32}H^{31}O^{3}Ag$ überein, und die der Aethyloxydverbindung mit der Formel $C^{32}H^{31}O^{3} + C^{4}H^{5}O$. Es ist demnach nicht mehr zulässig, diese beiden Säuren für verschieden zu halten. Es

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 35, S. 210.

bildet sich daher durch Einwirkung des schmelzenden Kali's auf Oelsäure Palmitinsäure.

Um diefs noch bestimmter nachzuweisen, schmelzte ich etwas Olidinsäure mit reiner Margarinsäure zusammen. Die Mischung erstarrte beim Erkalten ganz in der Weise, wie die noch nicht ganz von Margarinsäure befreite Palmitinsäure in undeutlichen Nadeln, zwischen denen die perlmutterglänzenden Blättchen der Palmitinsäure erkenntlich waren.

Bei der Analyse der aus dem Menschenfett erhaltenen Palmitinsäure erhielt ich folgende Zahlen:

0,2361 Grm. gaben 0,648 Grm. Kohlensäure und 0,2655 Grm. Wasser, entsprechend 0,1767 Grm. oder 74,85 Proc. Kohlenstoff und 0,0295 Grm. oder 12,50 Proc. Wasserstoff.

0,2455 Grm. lieferten 0,674 Grm. Kohlensäure und 0,276 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1838 Grm. oder 44,88 Proc. Kohlenstoff und 0,0307 Grm. oder 12,51 Proc. Wasserstoff.

Endlich aus 0,2258 Grm. erhielt ich 0,6205 Grm. Kohlensäure und 0,2545 Grm. Wasser, woraus ein Gehalt von 74,95 Proc. Kohlenstoff und 12,53 Proc. Wasserstoff sich ergiebt.

Hieraus folgt für diese Säure die Formel $C^{32}H^{32}O^{4}$.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	74,85	74,88	74,95	75,00	C^{32}
Wasserstoff	12,50	12,51	12,53	12,50	H^{32}
Sauerstoff	12,65	12,61	12,52	12,50	O^{4}
	100.	100.	100.		

Um noch bestimmter den Nachweis zu führen, dafs diese Säure die Zusammensetzung der Palmitinsäure besitzt, habe ich mit den Vorsichtsmafsregeln, welche weiter oben entwickelt sind, das Silber- und Barytsalz derselben dargestellt und analysirt.

Das Silbersalz liefert folgende Zahlen:

0,3535 Grm. desselben gaben 0,6815 Grm. Kohlensäure, 0,271 Grm. Wasser und 0,105 Grm. metallisches Silber, welche im Schiffchen zurückblieben. Diefs entspricht 0,1859 Grm. oder 52,58 Proc. Kohlenstoff, 0,0301 Grm. oder 8,52 Proc. Wasserstoff und 29,70 Proc. Silber.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird daher durch die Formel $C^{32} H^{31} O^{3} Ag$ ausgedrückt.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	52,58	52,91	C^{32}
Wasserstoff	8,52	8,54	H^{31}
Sauerstoff	9,20	8,82	O^{4}
Silber	29,70	29,73	Ag^{1}
	100.	100.	

Bei der Analyse des Barytsalzes erhielt ich folgende Zahlen:

0,4274 Grm. gaben 0,8993 Grm. Kohlensäure, 0,370 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,129 Grm. kohlensaure Baryterde zurück, was entspricht 59,22 Proc. Kohlenstoff, 9,62 Proc. Wasserstoff und 23,44 Proc. Baryterde.

Diese Verbindung ist daher der Formel $C^{32} H^{31} O^{3} Ba$ gemäfs zusammengesetzt.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	59,22	59,37	C^{32}
Wasserstoff	9,62	9,59	H^{31}
Sauerstoff	7,72	7,42	O^{3}
Baryterde	23,44	23,62	Ba^{1}
	100.	100.	

Ich habe demnach aus dem Menschenfett vier feste fette Säuren dargestellt, von denen die eine noch nicht so bestimmt charakterisirt werden konnte, dafs man hätte entscheiden können, ob sie mit einer schon bekannten fetten Säure identisch sey oder nicht. Sie scheint mit der Stearophansäure identisch zu seyn. Dem entsprechend wäre demnach ein Glycerinhaltiges Fett im Menschenfett enthalten, dem der Name Stearophanin gebühren würde. Aufserdem habe ich eine bis jetzt noch unbekannt gewesene und zwei schon bekannte feste fette Säuren daraus erhalten, die Anthropinsäure, Margarinsäure und Palmitinsäure. Dementsprechend müssen daher noch drei Glycerin enthaltende Fette im Menschenfett vorkommen, denen die Namen Anthropin, Margarin und Palmitin zukommen würden.

Auch den flüssigen Theil des Menschenfetts habe ich einer näheren Untersuchung unterzogen, um nachzuweisen, dafs die gewöhnliche Oelsäure daraus erhalten werden könne. Ich stellte das Barytsalz dieser Säure auf dieselbe Weise dar, welcher sich zuerst Gottlieb[1]) bedient hatte. Die Seife, welche aus Menschenfett erhalten worden war, wurde durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, und das erhaltene Bleisalz gewaschen, getrocknet und mit Aether in der Kälte behandelt. Der ätherische Auszug wurde mit Salzsäure geschüttelt und die nun unreine Oelsäure enthaltende ätherische Lösung abdestillirt. Der Rückstand wurde sogleich mit Ammoniak stark übersättigt und die Lösung mit Chlorbaryum angefüllt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde endlich mit Alkohol ausgekocht, und der Alkohol kochend heifs filtrirt, was so oft wiederholt wurde, bis eine hinreichende Menge des beim Erkalten sich abscheidenden Salzes gewonnen worden war. Es wurde mit kaltem Alkohol gewaschen, und nochmals auf dieselbe Weise umkrystallisirt.

Das so erhaltene Salz stimmte in seiner Zusammensetzung durchaus nicht mit dem ölsauren Baryt überein, welchen Gottlieb[1]) aus dem Baumöl, Mandelöl, der Butter und dem Gänsefett dargestellt hat. Ich erhielt stets eine nicht unbedeutende Quantität Baryterde bei der Atomgewichtsbestimmung zu viel und dem entsprechend bei der Elementaranalyse zu wenig Kohlenstoff. Allein die Analysen stimmten nicht mit einer einfachen Formel nahe genug überein.

Zunächst wollte ich mich von der Richtigkeit der Angaben Gottlieb's überzeugen. Ich stellte daher ölsaure Baryterde aus Baumöl nach der eben beschriebenen Methode dar, und analysirte sie.

0,869 Grm. derselben lieferten bei ihrer Verbrennung im Platintiegel 0,2458 Grm. kohlensaure Baryterde, entsprechend 0,1908 Grm. oder 21,96 Proc. Baryterde.

0,3013 Grm. gaben bei der Verbrennung im Sauerstoff-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 57, S. 33.*

strom 0,660 Grm. Kohlensäure, 0,2595 Grm. Wasser und 0,085 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,1852 Grm. Kohlenstoff oder 61,47 Proc., 0,0285 Grm. oder 9,46 Proc. Wasserstoff und 0,066 Grm. oder 21,91 Proc. Baryterde.

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	61,47	61,82	C^{36}
Wasserstoff	9,46	9,44	H^{33}
Sauerstoff	7,16	6,88	O^{3}
Baryterde	21,91	21,86	$\dot{B}a^{1}$
	100.	100.	

Bei der Darstellung dieser ölsauren Baryterde, welche sich vollkommen in ihrer Zusammensetzung an die von Gottlieb gegebene Formel anschliefst, glaubte ich zu bemerken, dafs sie in kochendem Alkohol viel leichter löslich sei, als die aus dem Menschenfett erhaltene. Ich war daher der Meinung, man müsse wenn man den aus diesem Fett dargestellten rohen ölsauren Baryt oftmals mit Alkohol auskochte, nach und nach immer weiter von der Zusammensetzung des reinen abweichende Portionen enthalten.

Diese Voraussetzung hat sich in der That bestätigt. Ich will die Resultate der Analysen der nach einander erhaltenen Barytsalze in dem Folgenden nebeneinander stellen.

Nachdem der rohe ölsaure Baryt viermal ausgekocht worden war, war ein Salz erhalten worden, welches folgende Zahlen bei der Analyse lieferte:

0,6923 Grm. gaben 0,2343 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 22,22 Proc. Baryterde.

0,367 Grm. lieferten 0,7987 Grm. Kohlensäure, 0,306 Grm. Wasser und 0,1055 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,2243 Grm. oder 61,12 Proc. Kohlenstoff, 0,034 Grm. oder 9,26 Proc. Wasserstoff und 22,32 Proc. Baryterde.

Die folgenden vier Abkochungen lieferten ein Salz von folgender Zusammensetzung:

0,4805 Grm. lieferten im Platintiegel verbrannt und mit Schwefelsäure behandelt 0,1645 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,1080 Grm. oder 22,48 Proc. Baryterde.

0,359

0,359 Grm. gaben 0,7756 Grm. Kohlensäure, 0,3038 Grm. Wasser und 0,1037 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,2179 Grm. oder 60,70 Proc. Kohlenstoff, 0,03376 Grm. oder 9,40 Proc. Wasserstoff und 0,0805 Grm. oder 22,42 Proc. Baryterde.

Durch die letzten vier Abkochungen erhielt ich endlich ein Salz nur in geringer Menge, welches folgende Zusammensetzung besafs:

0,3273 Grm. gaben 0,0956 Grm. kohlensaure Baryterde, entsprechend 0,0742 Grm. oder 22,67 Proc. Baryterde.

Aus 0,3442 Grm. dieser Verbindung erhielt ich bei der Elementaranalyse 0,7407 Grm. Kohlensäure, 0,2862 Grm. Wasser und 0,1007 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,2082 Grm. oder 60,49 Proc. Kohlenstoff, 0,0318 Grm. oder 9,24 Proc. Wasserstoff und 0,0782 Grm. oder 22,71 Proc. Baryterde.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	61,12	60,70	60,49	61,82	C^{36}
Wasserstoff	9,26	9,40	9,24	9,44	H^{33}
Sauerstoff	7,40	7,48	7,56	6,88	O^{3}
Baryterde	22,32	22,42	22,71	21,86	$\dot{B}a^{1}$
	100.	100.	100.	100.	

Man sieht, dafs nicht allein sämmtliche Analysen wesentlich von den nach der Formel $C^{36}H^{33}O^{3}+\dot{B}a$ berechneten verschiedene Zahlen ergeben haben, sondern auch dafs namentlich die bei der letzten Abkochung erhaltene Verbindung viel zu wenig Kohlenstoff und fast 1 Proc. zu viel Baryterde ergeben hat, und diese Abweichung verbindet sich zugleich mit schwererer Löslichkeit in kochendem Alkohol. Ich glaubte deshalb schon in letzterer eine ziemlich reine Verbindung einer andern Säure als die Oelsäure sehen zu dürfen, namentlich da die bei ihrer Analyse gefundenen Zahlen nahe mit einer Formel zusammenstimmen, welche mit der der Oelsäure die gröfste Analogie hat. Diese Formel ist nämlich $C^{34}H^{31}O^{3}+\dot{B}a$, welcher folgende procentische Zusammensetzung entsprechen würde:

Kohlenstoff	60,82	C^{34}
Wasserstoff	9,24	H^{31}
Sauerstoff	7,16	O^{3}
Baryterde	22,78	$\dot{Ba}^{1}$
	100.	

Diese Säure würde als Oelsäure betrachtet werden dürfen, aus welcher zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff ausgeschieden sind.

Bei näherer Untersuchung fand sich jedoch, dafs durch Aether aus jener Mischung von Barytsalzen eine geringe Menge einer Barytverbindung ausgezogen werden könne, welche weit reicher an Baryt und demnach weit ärmer an Kohlenstoff ist, als die ölsaure Baryterde. Von dieser Verbindung erhielt ich leider nur so wenig, dafs ich sie nicht näher untersuchen konnte. Um sie von ölsaurer Baryterde zu reinigen, welche, wenn auch nur äufserst schwer, auch etwas in Aether löslich ist, fällte ich die ätherische Lösung durch allmäligen Zusatz von Alkohol. Der Niederschlag wurde dann mit kochendem Alkohol behandelt, welcher jedoch jedesmal nur sehr wenig dieses Salzes auflöste. Beim Erkalten setzte es sich in Pulverform wieder ab. Ich gofs den Alkohol von dem Bodensatz ab, kochte das nicht Gelöste noch mehrmals damit aus, und filtrirte den kochenden Alkohol wieder in dasselbe Gefäfs, worin sich jener Bodensatz befand, ab, wodurch der Niederschlag in eine dickflüssige, beim Erstarren wieder fest werdende Masse zusammenflofs, eine Eigenschaft, welche der ölsaure Baryt nicht besitzt. Auf diese Weise erhielt ich jedoch nur etwa 0,1 Grm. der vermuthlich reinen Verbindung. Ich konnte demnach nur nachweisen, dafs sie etwa 27 bis 28 Proc. Baryterde enthielt, also viel mehr als der ölsaure Baryt.

Der mit Aether ausgezogene unreine ölsaure Baryt lieferte dagegen, als er mit Alkohol ausgekocht wurde, beim Erkalten dieser Lösung ein Salz, welches in Eigenschaften und Zusammensetzung ganz mit der reinen ölsauren Baryterde übereinkam.

0,7556 Grm. lieferten 0,254 Grm. schwefelsaure Baryt-

erde, entsprechend 0,1667 Grm. oder 22,06 Proc. Baryterde.

Aus 0,2845 Grm. erhielt ich 0,6239 Grm. Kohlensäure, 0,2443 Grm. Wasser und 0,0805 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,1751 Grm. oder 61,55 Proc. Kohlenstoff, 0,0271 Grm. oder 9,54 Proc. Wasserstoff und 0,0625 Grm. oder 21,97 Proc. Baryterde.

Kohlenstoff	61,55	61,82
Wasserstoff	9,54	9,44
Sauerstoff	6,94	6,87
Baryterde	21,97	21,87
	100.	100.

Der flüssige Theil des Menschenfetts besteht demnach im Wesentlichen aus Oleïn, dem aber eine geringe Menge eines andern flüssigen Fetts beigemengt ist, das sich von ihm dadurch unterscheidet, dafs die daraus durch Verseifung erhaltene Säure ein Barytsalz liefert, welches in Alkohol weit schwerer löslich ist als der ölsaure Baryt, dagegen bei weit niedrigerer Temperatur in eine dickflüssige Masse zusammenfliefst, in Aether leichter löslich ist und viel mehr Baryt enthält. Ich hoffe später Gelegenheit zu finden, auf diesen Körper zurückzukommen.

Ich will nun schliefslich einer Beobachtung Erwähnung thun, welche ziemlich unabhängig von den vorstehenden Untersuchungen dasteht, aber doch auch nicht ohne Interesse ist.

Es ist schon früher beobachtet worden, dafs wenn man Menschenfett im Winter bei einer um 0° schwankenden Temperatur lange stehen läfst, man ein flüssiges Fett von dem abgeschiedenen festen Theile trennen kann, welches, wenn es bis zum nächsten Winter sich selbst überlassen bleibt und von Neuem einer so niedern Temperatur auf längere Zeit ausgesetzt wird, von Neuem ziemlich viel eines festen Fettes aussondert. Prefst man diefs wieder ab, und überläfst das flüssige Fett von Neuem sich selbst, so scheidet sich im nächsten Winter wieder ein festes Fett aus.

Ich habe die Vermuthung äufsern hören, dafs höchst wahrscheinlich aus dem flüssigen Fett des Menschenfetts, also ohne Zweifel aus dem Oleïn, ein festes Fett, also nach der frühern Ansicht von der Zusammensetzung des Menschenfetts, Margarin gebildet werde. Diefs ist jedoch nicht richtig.

Wenn man nämlich den im zweiten oder dritten Winter abgeprefsten festen Theil in Alkohol heifs löst und erst filtrirt, wenn die Flüssigkeit etwa eine Temperatur von 30° C. besitzt, so schiefst beim fernern Erkalten eine Substanz an, welche, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, sich in kochender verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser leicht auflöst. Diese Masse besteht daher nicht mehr aus einem Fett, sondern aus einer fetten Säure. Ihre alkoholische Lösung reagirt in der That entschieden sauer.

Hieraus folgt, dafs, wenn Menschenfett in lose verstopften Gefäfsen lange sich selbst überlassen wird, das Glycerin allmälig zersetzt wird, während die fetten Säuren des Fettes frei werden. Diese sind schwerer löslich in dem flüssigen Theile des Fettes, scheiden sich daher in gröfserer Menge aus, als das unzersetzte Fett. Auf diese Weise erklärt sich die oben erwähnte auffallende Erscheinung auf einfache Weise.

Aus der vorstehenden Arbeit sind hauptsächlich folgende Resultate zu entnehmen:

1) Das Fett des Menschen besteht nicht, wie man früher annahm, allein aus Oleïn und Margarin, sondern mindestens aus sechs verschiedenen Fetten.

2) Das erste dieser Fette ist nur in sehr geringer Menge darin enthalten, scheint aber nach der einen Analyse der daraus erzeugten fetten Säure identisch mit dem in den Kockelskörnern von Francis entdeckten Stearophanin zu seyn. Die Zusammensetzung und Eigenschaften derselben, so weit sie studirt werden konnten, stimmten mit denen der Stearophansäure, welcher die Formel $C^{36}H^{36}O^{4}$ zukommt, überein.

3) Das zweite Fett ist das Anthropin. Die daraus durch Verseifung entstehende Fettsäure zeichnet sich durch ihre grofse Krystallisirbarkeit aus. Sie scheidet sich sowohl aus der alkoholischen Lösung, als wenn sie aus dem geschmolzenen Zustande in den festen übergeht, in breiten glänzenden Blättchen ab. Ihre Zusammensetzung scheint durch die Formel $C^{34}H^{32}O^{4}$ ausgedrückt werden zu dürfen; doch müssen fernere Untersuchungen, die ich mir vorbehalte, die Richtigkeit derselben aufser Zweifel setzen.

4) Das dritte Fett ist das Margarin, welches durch Verseifung Margarinsäure liefert.

5) Das vierte endlich ist das Palmitin, aus welchem durch Verseifung die Palmitinsäure entsteht.

6) Die Palmitinsäure ist identisch mit der Säure, welche durch Einwirkung des schmelzenden Kali's auf Oelsäure entsteht und von Varrentrapp Olidinsäure genannt worden ist.

7) Der flüssige Theil des Menschenfetts besteht im wesentlichen aus Oleïn. Er enthält aber gleichzeitig eine kleine Menge eines andern Fetts, welches durch Verseifung eine Säure liefert, deren Barytsalz sich nicht allein durch seine Eigenschaften, sondern auch durch seinen Gehalt an Baryterde, der 27 bis 28 Proc. zu betragen scheint, von der ölsauren Baryterde unterscheidet.

8) Die feste Substanz, welche sich aus dem im Winter abgeprefsten flüssigen Theile des Menschenfetts im nächstfolgenden Winter absetzt, enthält eine nicht unbedeutende Menge freier fetter Säure. Das Menschenfett mufs daher einer allmäligen Zersetzung unterliegen, durch welche das Glycerin nach und nach zerstört wird, und die fette Säure sich abscheidet, eine Art der Zersetzung, welche an den Fetten, deren fette Säuren leicht flüchtig sind, längst bekannt ist, und namentlich beim Ranzigwerden der Butter eine Rolle spielt.

VI. *Ueber den Einfluſs der Bewegung auf die Intensität der Töne, mit vorzüglicher Berücksichtigung der von A. Seebeck dagegen erhobenen Bedenken; von Dr. Christian Doppler.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser und vorgetragen in der Klassensitzung der Kaiserl. Akademie im April d. J.)

Der um die Optik und Akustik wohlverdiente, den physikalischen Wissenschaften durch einen leider nur zu frühen Tod entrissene A. Seebeck hat mehre meiner auf Akustik sich beziehenden Abhandlungen seiner Aufmerksamkeit gewürdigt, die darin ausgesprochenen Ansichten einer weitern wissenschaftlichen Erwägung unterzogen und diese im Repertorium der Physik für 1849 niedergelegt. Er pflichtet meiner Theorie über den Einfluſs der Bewegung auf die Tonhöhe [1]) unbedingt bei, und führt sogar an, daſs er in den Excerpten seines seligen Vaters eine Erfahrung aufgezeichnet gefunden habe, die, wäre dieſs anders jetzt noch nöthig, als eine nochmehrige Bestätigung derselben aufgeführt werden könnte. Es beobachtete nämlich derselbe einstmals zufällig bei den Schlittenfahrten über steile Bergabhänge, daſs der Ton einer Pfeife, die auf einem der Schlitten geblasen wurde, bedeutend tiefer gehört wurde, nachdem derselbe bei ihm vorübergefahren war.

In gleicher Weise drückt Seebeck sich zustimmend aus, über meine Theorie der rotatorischen Ablenkung der Licht- und Schallstrahlen [2]), und über den Einfluſs der Bewegung des Fortpflanzungsmittels auf die Erscheinungen der Aether-, Luft- und Wasserwellen [3]), und was endlich die von mir

1) Ueber das farbige Licht der Doppelsterne. Prag 1842. — Pogg. Ann. Bd. 68. — 1846.

2) Ueber eine bei jeder Rotation des Fortpflanzungsmittels eintretende eigenthümliche Ablenkung der Licht- und Schallstrahlen etc. Prag 1844. bei Borrosch et André.

3) Drei Abhandlungen aus dem Gebiete der Wellenlehre. Prag 1846.

zuerst zur Sprache gebrachte motorische Brechung und Dispersion [1]) betrifft, so scheint er deren Vorhandenseyn gleichfalls nicht in Zweifel ziehen zu wollen, nur hält er deren Nachweisung beim Schalle mit Recht für schwierig, und in Beziehung auf das Licht, gleich mir (siehe den Schlufs meiner darauf bezüglichen Abhandlung), mancher principiellen bisher unerledigter Vorfragen wegen, für dermalen noch unaustragbar und streng wissenschaftlich für jetzt kaum begründbar.

Nur gegen die von mir vorgeschlagene Methode: „Die Geschwindigkeit, mit der die Luftmolekel beim Schalle schwingen, zu bestimmen" [1]) erhebt der mehrgenannte Gelehrte seine Zweifel, ja er beschuldigt mich hierbei geradezu des Irrthums, — eines Irrthums, zu dem ich mich in der That nicht bekennen kann. Es ist mir leider das genannte Repertorium diesmal später als sonst in die Hände gekommen; daher ich auch erst jetzt zu einer Erwiderung jenes Aufsatzes schreiten kann. Ich finde mich zu einer solchen um so mehr veranlafst, als es mir leid thun würde, wenn durch diese, meines Erachtens blofs auf einem Mifsverständnisse beruhende, durch die Autorität des Namens aber gewichtige Einsprache vielleicht beabsichtigte Versuche unterblieben, oder doch die so leicht zu bewerkstelligende Constatirung jenes Gedankens ganz ohne Noth auf unbestimmte Zeit hinausgerückt werden sollte. Gegenüber diesen Einwürfen mufs ich wohl glauben, dafs meiner damaligen Darstellung jene Durchsichtigkeit der Gedankenfolge und jene Vollständigkeit in der Ausbreitung derselben mangeln möchte, die allein in Bezug auf Verständnifs auf einen glücklichen Erfolg rechnen kann.

Die Veranlassung zu dem erwähnten Vorschlage gab die auf dem Lande und zur See wohlbekannte Erfahrung, dafs Glockengeläute, Kanonendonner und anderartige Schalle die bei vollkommner Windesstille von einer gewissen Entfernung aus gar nicht, oder doch kaum mehr wahrgenommen

1) Ueber den Einflufs der Bewegung des Fortpflanzungsmittels auf die Erscheinungen der Aether-, Luft- und Wasserwellen. Prag 1847.

werden, bei einem gegen den Beobachter gerichteten Winde sehr vernehmlich, ja öfter sogar stark gehört werden. Ich habe diefs oft und von verschiedenen Personen behaupten gehört, und erinnere mich aus früher Jugendzeit, derlei Wahrnehmungen selber mehrmals gemacht zu haben. So wurde unter Anderm vom väterlichen Hause aus das Schlagen einer entfernten Vorstadt-Uhr bald deutlich, bald gar nicht gehört, je nachdem ein günstiger oder ein ungünstiger Wind blies. Ja Landleute abstrahiren sich, auf solche Beobachtungen gestützt, locale Wetterregeln, indem sie gefunden haben, dafs, je nachdem der Glockenschlag oder das Geläute einer entfernten Kirche mehr oder weniger vernehmlich gehört wird, diefs gutes oder schlechtes Wetter zur Folge habe. Hat es nun mit diesen Erfahrungen seine Richtigkeit, so ist wohl die einfachste und nächstliegende Annahme die, dafs zu den Impulsen, erzeugt durch die Tonquelle, noch jenes Moment hinzutritt, welches in der Bewegung des Fortpflanzungsmittels seinen Grund hat, oder mit anderen Worten, dafs die Geschwindigkeit, mit der die Luftmolekel beim Schalle schwingen, durch die Geschwindigkeit des bewegten Mediums selber eine additive Vermehrung erleidet. Aehnliches, so dachte ich, müsse aber auch geschehen, wenn zwar das Fortpflanzungsmittel in Ruhe, dagegen aber die Tonquelle selber in Bewegung begriffen sey. Denn gesetzt es bewegte sich eine Tonquelle, etwa ein Monochord, genau mit derselben Geschwindigkeit (z. B. mit jener von 60' die Sekunde) rückwärts, d. i. vom Beobachter weg, mit welcher die Molekel ihre Oscillationen selbst bei ihrer gröfsten Geschwindigkeit am Orte ihrer Ruhelage vollbringen: wie könnte man in einem solchen Falle an eine Mittheilung der positiven Schwingungen des tönenden Körpers an die Luft auch nur im Entferntesten denken? Allerdings wäre es möglich, dafs auch Excursionen im negativen Sinne, die hier noch immer vorhanden sind, genügen dürften, in ganz gleicher Weise Töne von derselben Intensität zu erzeugen. Es würde daher in diesem Falle eine Tonquelle, wenn sie sich unter übrigens

gleichen Umständen einem Beobachter näherte, gleich stark tönen, wie wenn sie sich von demselben entfernte. Den früher erwähnten und einigen anderen Beobachtungen gegenüber scheint diefs jedoch kaum der Fall zu seyn, und es dünkte mir daher wohl des Versuches werth, darüber auf directe Weise ins Klare zu kommen. Deshalb mein damaliger Vorschlag! —

Aus den entwickelten Gründen habe ich nun geglaubt, die relative Intensität eines derartigen Tones durch die Formel: $I = \frac{(v \pm b)^2}{L^2}$ ausdrücken zu sollen, wo (um bei der Bezeichnung Seebecks zu bleiben) v die gröfste Geschwindigkeit des schwingenden Molekels, b die Geschwindigkeit der Tonquelle und L die Entfernung derselben vom Beobachter bezeichnet. Ich überliefs es dabei dem Erfolge des in Vorschlag gebrachten Versuches, über die Zulässigkeit oder Unzulässigkeit dieser Annahme eine Entscheidung herbeizuführen. Sey es aber auch, dafs gegen diese Annahme Bedenken erhoben werden können, so ist doch immerhin diefs gewifs, dafs Seebeck's Einwendungen eine solche schwächende Kraft nicht zugesprochen werden kann.

Auf eine mir unbegreifliche Weise behauptet nämlich Seebeck, dafs meine für diesen Fall aufgestellte Intensitätsformel deshalb unrichtig seyn müsse, weil diese für $v = 0$, d. h. für den Fall des absoluten Nichttönens, gleichwohl noch immer für die Intensität den Werth $\frac{b^2}{L^2}$ giebt, und dasselbe wird auch noch von jener Formel behauptet, welche der Bewegung des Beobachters bei ruhender Tonquelle entspricht, und die für $v = 0$ ebenfalls noch a^2 giebt, während man doch in beiden Fallen, wie Seebeck meint, der Erfahrung gemäfs einfach Null zum Resultate erhalten sollte. Da nun dieses nicht der Fall sey, sagt Seebeck, so können diese Formeln auch keine richtigen seyn. — Allein wer sollte nach den gegebenen Erläuterungen nicht einsehen, dafs derartige Rückschlüsse nicht erlaubt seyn können? Sie sind schon deshalb ganz unzulässig, weil man dort, wo man von der Intensität eines Tones

spricht, wohl zwar v beliebig klein, nie aber der absoluten Null gleichsetzen darf. Wo man dieses thut, verliert die Formel augenblicklich alle Bedeutung für die Akustik. Nimmt man aber v noch so klein an, so finden offenbar noch Pulsationen, d. h. ein alternirendes Hin- und Herbewegen der Theilchen und in Folge dessen ein Anschwellen und Nachlassen der das Ohr berührenden Lufttheilchen, also eine Wellenbewegung statt. Bei Annäherung der Tonquelle erfährt das schwingende Theilchen in jeder seiner Positionen eine Geschwindigkeits-Vermehrung gleich b, und bei ihrem Rückgange eine ebenso grofse Verminderung. Kraft der Mittheilung ist daher die lebendige Kraft des so modificirten Tones, wenn $v=\frac{1}{\infty}$ gesetzt wird, in der That $\frac{b^2}{L^2}$. —

Läugnet man nicht geradezu jeglichen Einflufs der Bewegung auf die Intensität eines Tones, so ist es nichts weniger als ungereimt, zu behaupten, dafs ein Ton, der bei ruhender Tonquelle durchaus nicht mehr gehört wird, sehr gut hörbar werden könne, wenn die Tonquelle in eine sehr schnelle gegen den Beobachter gerichtete Bewegung versetzt wird, auf welcher Voraussetzung ja eben mein Vorschlag beruht. Wäre eine solche Schlufsweise, wie sie Seebeck hier anwendete, erlaubt, so müfste man consequenterweise auch die Richtigkeit mancher feststehenden Formel der Dynamik (z. B. jene für die Leistung einer bewegten Masse, d. i. $L=\frac{Mv^2}{2g}$) bezweifeln, weil man durch ein blofses Nullsetzen der Geschwindigkeit v nicht zu den entsprechenden Ausdrücken der Statik (z. B. zu jenem für den Druck einer Masse auf ihre Unterlage, d. i. zu $P=gM$) wie man diefs doch erwarten sollte, gelangt! —

Nach diesen Erläuterungen behebt sich auch Seebeck's weiteres Bedenken, dafs meiner Deduction deshalb eine willkührliche Annahme zu Grunde liege, weil die Geschwindigkeit des Schwingens alle möglichen Werthe von $+v$ bis $-v$ durchläuft, die Geschwindigkeit $\pm b$ daher nicht nur dem Maximal-Werthe, sondern ebensogut allen anderen

Zwischenwerthen zuzulegen seyn würde. Allein eben weil diefs wirklich der Fall ist, wird es stets auch eine gröfste Geschwindigkeit $= v + b$ und eine kleinste $= v - b$ geben und von dem Umstande, ob die entsprechenden Bewegungsrichtungen gegen oder vom Beobachter weg gerichtet sind, wird es abhängen, ob die Bewegung eine Intensitäts-Vermehrung oder Verminderung erzeugt. — Was endlich Seebeck's weitere Aeufserung betrifft, dafs ich nämlich den Einflufs einer mäfsigen Bewegung auf die Aenderungen in der Tonstärke für viel zu hoch anschlage, so will ich derselben einfach die oben erwähnten Erfahrungen von dem Einflusse eines sehr mäfsigen Windes (von gewifs nicht 30' Geschwindigkeit) auf die Intensität eines Tones entgegenhalten. — Diefs sind jene Erläuterungen und Aufklärungen, die ich im Interesse der Wissenschaft zur Behebung jener Mifsverständnisse vor das wissenschaftliche Forum bringen zu müssen glaubte.

VII. *Versuche über Verbreitung und Wirkung der freien Elektricität an und in ihren Leitern, nebst Spuren von strahlender Elektricität;* *von Ed. Schöbl in Prag.*

Ich habe in der böhmischen Museumszeitschrift eine Abhandlung über Verbreitung und Wirkung der freien Elektricität an und in ihren Leitern veröffentlicht, halte diesen Gegenstand für zu wichtig, um ihn nicht einem gröfseren Publikum in einer mehr ausgedehnten Sprache in Kürze vorzulegen, besonders aus dem Grunde, weil ich darin die Ansichten vieler und zwar berühmter Physiker angreife, und dadurch entweder Anerkennung meiner Ansicht, oder etwa, durch begründete Widerlegung oder Deutung meiner Versuche, eine bessere Ueberzeugung zu erzielen hoffe. Alles

was bis jetzt über Vertheilung und Wirkung der freien Elektricität bekannt ist, zu wiederholen, ist nicht mein Ziel; ich basire mich darauf, und führe blofs jene Sätze an, welche ich als unrichtig anerkenne, gegen die ich daher nicht in der Absicht aufgetreten bin, sie umzuändern, sondern völlig umzustürzen.

Diese Sätze sind:

1) *Die freie Elektricität ist blofs an der Oberfläche des Leiters in sehr dünner Schicht verbreitet, daher nicht an der innern Fläche z. B. einer hohlen Kugel, oder eines Leiters, der sich in der hohlen Kugel befindet.*

2) *Die freie Elektricität ist im Zustande des Gleichgewichts an der Oberfläche des Leiters dergestalt angeordnet, dafs ihre Gesammtaction auf jeden Punkt im Innern des Leiters Null ist.*

Dafs dieses in der That die bisher in der Physik allgemein geltende Ansicht war, wollen wir durch Citate aus berühmten Physikern unserer Zeit darthun.

A. Baumgartner *in seiner Naturlehre* (Achte Auflage S. 405) sagt: „Wird einem isolirten leitenden Körper Elektricität mitgetheilt, so findet sich dieselbe nur an der Oberfläche desselben; denn deckt man die Oberfläche einer metallenen Kugel mit zwei halbkugelförmigen, mit isolirten Handgriffen versehenen Schalen von Metall, und theilt ihr dann Elektricität mit, so erscheint sie, nach Wegnahme der Schalen, ganz ohne Elektricität, diese aber elektrisch. Elektrisirt man eine mit einem Loche versehene metallene Kugel, so zeigt eine in dieses Loch gesenkte Probescheibe, nachdem man sie sorgfältig, ohne Berührung der Ränder, herausgenommen hat, keine Spur von Elektricität.“ Weiter sagt Baumgartner, dafs auch in guten Leitern, so wie in den schlechten, sich die Elektricität befinden könne, dafs sie aber nicht wahrgenommen werden könne, weil ihre bewegende Kraft durch Gegenwirkung der Umgebung aufgehoben werde.

A. v. Ettingshausen in seinen *Anfangsgründen der Physik* (*S.* 329) bemerkt: „Immer hat die freie Elektricität

an einem Leiter blofs an der Oberfläche ihren Sitz, in Folge der zwischen gleichartigen Theilchen der elektrischen Materie bestehenden Repulsion, und bildet da eine gegen den Leiter einwärts sich erstreckende Schicht von sehr geringer Dicke etc. Im Zustande des Gleichgewichts mufs die Elektricität an der Oberfläche des Leiters dergestalt angeordnet seyn, dafs ihre Gesammtaction auf jeden Punkt im Innern des Leiters Null ist."

Pouillet-Müller negirt geradezu jede Verbreitung und Wirkung der freien Elektricität in das Innere des Leiters (Physik, Bd. II. S. 88).

Fest steht diese Ansicht da, durch eine lange Reihe von Jahren unangefochten, von ausgezeichneten Physikern begründet und ausgesprochen, von vielen Analogien unterstützt, wie es scheinen sollte, unangreifbar; ich will aber dennoch Versuche anführen, welche diesen Gesetzen contradictorisch entgegenstehen; ihre Gültigkeit mufs nothwendig die Ungültigkeit der ersteren nach sich ziehen. Bevor ich jedoch zu den Versuchen übergehe, spreche ich auch die von mir neu aufgestellten Gesetze der Verbreitung und Fernwirkung der freien Elektricität aus, damit der geehrte Leser schon bei dem Durchblicken der Versuche merke, wohin sie zielen, und selbst urtheilen könne, wiefern jeder Versuch meine Angaben zu bestätigen, und die von mir angefochtenen zu verdunkeln im Stande ist.

Ich habe bei der Aufstellung folgender Gesetze die negirende Seite vorherrschen lassen, damit der Gegensatz zu den früher aufgestellten um so deutlicher hervortrete.

I. *Die freie Elektricität ist nicht blofs an der Oberfläche in einer sehr dünnen Schicht verbreitet, sondern auch an dessen innerer Fläche, — wenn er hohl ist.*

II. *Die freie Elektricität ist an jedem materiellen, mit der innern Fläche des Leiters verbundenen Punkte, oder überhaupt, sie ist in der ganzen Masse des Leiters verbreitet.*

III. *Die freie Elektricität, ist an einem Leiter nicht so angeordnet, dafs sich ihre Wirkung in das Innere des*

Leiters aufheben würde; sie wirkt auf jeden im Innern des Leiters isolirten Punkt.

IV. *Es giebt eine strahlende Elektricität.*

Zum Prüfen der Anwesenheit der freien Elektricität bediene ich mich eines eigenthümlichen Elektroskops, nämlich des Knallsilbers, welches in einer dünnen Schicht, auf eine an einem Glasstäbchen befestigte kleine metallene Kugel aufgetragen und einem elektrischen Körper genähert, augenblicklich explodirt, wodurch es sich besonders zum Untersuchen der Elektricität im Innern der Leiter eignet, da es deren Anwesenheit sowohl dem Auge, als auch dem Ohre anzeigt.

Erster Versuch. Taf. I. Fig. 7.

Nimmt man eine mit einem Loche versehene hohle und isolirte Kugel, theilt ihr Elektricität mit, versenkt durch das Loch ohne Berührung der Ränder oben beschriebenes Elektroskop und nähert sich der inneren Fläche der Kugel mehr oder weniger, — was von der Spannung der der Kugel mitgetheilten Elektricität abhängt, — so entzündet sich das Knallsilber, zum Beweise dafs die Elektricität an der innern Fläche der hohlen Kugel verbreitet ist; ebenso wenn sich auf einer massiven Kugel blofs eine kleine Höhlung befindet (gegen Pouillet-Müller).

Zweiter Versuch. Fig. 8.

Füllt man die hohle Kugel mit einem Leiter z. B. Quecksilber, Wasser, Staniol etc., theilt der Kugel Elektricität mit und untersucht die in der hohlen Kugel sich befindlichen Körper auf frühere Art, so findet man sie an allen Punkten, denen man sich mit dem Elektroskope nähert, elektrisch.

Dritter Versuch. Fig. 9.

Macht man unser oben angedeutetes Elektroskop in einer Glasröhre luftdicht beweglich, taucht es dann in eine Flüssigkeit, so dafs diese in das Innere der Röhre nicht eindringen

kann, nähert sich mit dem Kügelchen des Elektroskops dem Theilchen *ab* Fig. 9 im Innern der Flüssigkeit, so überzeugt uns die Explosion des Knallsilbers von der Elektricität dieses Theilchens. Bei diesem Versuche ist es gleichgültig, von welcher Seite, von oben oder von unten, die Glasröhre eingeschaltet ist, und ebenfalls, ob der Flüssigkeit vor oder erst nach dem Eintauchen Elektricität ertheilt wird.

Vierter Versuch. Fig. 10.

Davon, dafs die freie Elektricität auf jeden im Innern der Kugel vollkommen isolirten Körper wirkt, überzeugt man sich auf folgende Art: Man nehme eine hohle Kugel, welche so eingerichtet ist, dafs man sie in zwei Halbkugeln auseinander legen kann; die eine Halbkugel sey mit einem Loche versehen, wodurch eine Glasröhre geschoben und befestigt ist, deren ein Ende bis in die Mitte der Hohlkugel reicht. Dieses Ende ist zur bessern Isolirung noch mit einer Schellackauflösung überzogen, auf dieses nun vollkommen isolirende Ende der Glasröhre lege man eine kleine Metallkugel etwa 3 Linien im Durchmesser, welche mit zwei oder mehreren kleinen Spitzen versehen ist, setze die Kugel zusammen, und theile der Oberfläche der äufsern Kugel Elektricität mit.

Ist es nun wahr, dafs die Elektricität blofs an der Oberfläche der Kugel und so angeordnet ist, dafs ihre Gesammtaction sich auf jeden Punkt im Innern aufhebt, so mufs nothwendig die innere kleine Kugel stets ohne Elektricität bleiben. Diefs ist aber nicht der Fall, die Erfahrung zeigt das Gegentheil; wie wir uns nämlich mit unserm Elektroskope durch die Glasröhre dem kleinen Kügelchen nähern, explodirt das Knallsilber zum Beweise, dafs dort Elektricität vorhanden ist. Allein auch auf eine andere Art kann man denselben Versuch anstellen, indem man das kleine Metallkügelchen an einem Seidenfaden hängend, in eine mit einer Oeffnung versehene hohle Kugel senkt, die Kugel dann elektrisirt und das kleine Kügelchen auf frühere Art prüft.

Fünfter Versuch. Taf. I. Fig. 11.

Wir gehen noch weiter und bitten besonders auf diesen Versuch das Augenmerk zu richten. Die kleine Kugel ist dann noch elektrisch, wenn man der Oberfläche der äufsern Kugel Elektricität mittheilt, diese wieder vollkommen ableitet und die Kugel öffnet, weil alsogleich bei Annäherung unsers Elektroskops die Entzündung des Knallsilbers erfolgt. Sollte Jemand der Untersuchung mittelst Knallsilber nicht trauen, wozu er freilich gar keinen Grund hat, so kann er sich bei diesem unseren Hauptbeweise auch mittelst eines jeden andern Elektroskops überzeugen, dafs die Elektricität wirklich und zwar nicht in geringer Spannung *an dem im Innern der grofsen Kugel vollkommen isolirten kleinen Kügelchen befindlich sey.* Freilich ist zu diesem Versuche etwas Gewandtheit nöthig, weil die innere Kugel die Elektricität nicht lange festzuhalten vermag, sondern durch die angebrachten Spitzen sehr leicht ausstrahlt.

Hier halte ich es an geeignetem Orte, mich etwas genauer über meine Ansicht über strahlende Elektricität auszusprechen, und bemerke, wie es möglich sey, dafs die Elektricität, welche blofs der Oberfläche der äufsern Kugel mitgetheilt wird, auch auf die innere vollkommen isolirte kleine Kugel übergehe? Nicht anders als durch den Strahl. Man hat bis jetzt diesen Theil der elektrischen Wirkung in den Erscheinungen selten berücksichtigt, nie aber deutlich ausgesprochen und festgestellt, ist daher mit unausweichbarer Nothwendigkeit auf die früher angeführten, nun als unrichtig angefochtenen Gesetze über Verbreitung und Wirkung der freien Elektricität an und in ihren Leitern verfallen. Denn nimmt man an, die äufsere elektrische Kugel, die keineswegs mit der innern leitend verbunden ist, könne auf diese nicht anders wirken, als durch Vertheilung, so ist es nur die vollste Consequenz auszusprechen: die Wirkungen müssen sich gegenseitig aufheben. Allein wo in der Wirklichkeit freie Elektricität vorhanden ist, da ist nicht blofs die eine Seite ihrer Thätigkeit, nämlich Vertheilung, sondern auch die andere, die Ausstrahlung. Diese Annahme

löst

löst obige Unvollkommenheiten vollkommen. Auch sind schon viele Erscheinungen bekannt, welche deutlich für die Annahme der strahlenden Elektricität sprechen, wir erwähnen hier bloſs Folgendes: Wenn man eine Leidener Flasche in die Nähe eines geladenen Conductors bringt, ohne sie mit ihm leitend zu verbinden oder bis zur Schlagweite zu nähern, so ladet sich die Flasche nach einiger Zeit mit Elektricität. Auffallend ist dieser Versuch, wenn man in der Nähe des Conductors und der Leidener Flasche oder des etwa zum Versuch verwendeten Elektroskops eine brennende Kerze befestigt; die Elektricität des Conductors verschwindet viel rascher, aber auch die Flasche ladet sich viel schneller, selbst bei einer Entfernung von mehreren Metern. Ist nun dieser Uebergang etwas Anderes als strahlende Elektricität?

Auffallend ist es daher, daſs man bis jetzt nur von strahlendem Lichte, strahlender Wärme und nicht von strahlender Elektricität gesprochen hat, da ihn doch nebst anderen alle jene Eigenschaften zukommen, die als Charakteristikon des Strahlens angegeben werden. Geradlinige Verbreitung mit Uebergang auf äuſsere getrennte Körper, Abnahme in die Ferne nach quadratischem Verhältnisse der Entfernungen, — jedoch nur wenn die Einwirkung auf einen Punkt geschieht; sind ihrer mehrere und sind sie getrennt, treten Abweichungen ein.

Sechster Versuch.

Wenn wir der innern Kugel Elektricität mittheilen, so wird auch die äuſsere durch Ausstrahlen der innern elektrisch; die innere verliert aber nie die Elektricität früher, als die äuſsere im Allgemeinen. Probemittel wie oben.

Siebenter Versuch.

Befinden sich in der hohlen Kugel, ganz ohne Berührung der innern Fläche, einige isolirte Spitzen, die durch eine Glasröhre leitend mit der Hand verbunden werden, so nimmt die äuſsere Kugel, auch beim stärksten Elektrisiren, nur eine

schwache Spannung an, ja sind die Spitzen zahlreich, beinahe gar keine. Wir fragen nun: wenn sich die Gesammtwirkung der Elektricität auf jeden Punkt im Innern aufhebt, müfste es nicht gleichgültig seyn, was sich in der hohlen isolirten Kugel isolirt befindet, ob Nichts oder eine glatte Kugel, wenig oder viel Spitzen; wogegen wieder die Erfahrung spricht [1]).

Prag, im Februar 1851.

VIII. *Ueber die Kraft, welche beim Leidenfrost'schen Versuch den Tropfen trägt.*

Um zu erweisen, dafs es die Spannkraft der Dämpfe, und nicht, wie Hr. Boutigny behauptet, die strahlende Wärme sey, welche Flüssigkeiten von glühenden Flächen entfernt hält, nimmt Hr. Person eine *S*förmige Röhre, und taucht das eine Ende derselben lothrecht durch die Flüssigkeit bis auf den glühenden Boden des Gefäfses. Eine die zweite Biegung absperrende Flüssigkeit zeigt dann einen Niveau-Unterschied gleich der Dicke der erhitzten Flüssigkeit (*Compt. rend. T.* 31 *p.* 900). Er hängt auch einen Tropfen in einem zu einem horizontalen Ringe geformten Platindraht dicht über der glühenden Fläche auf, und sieht dessen Verdampfung eben so verlangsamt, wie wenn derselbe sich frei überlassen ist. (Ib. T. 32 p. 463.)

1) Obwohl in den vom Hrn. Verf. beschriebenen Erscheinungen allerdings noch Einiges dunkel ist, so ist doch nicht zu übersehen, dafs nur Entladungserscheinungen beobachtet wurden, bei welchen wohl Niemand zweifeln wird, dafs die Elektricität durch das Innere der Kugel geht, weil diese sonst nicht erwärmt, zersetzt und zerschmettert werden könnten. Man sehe darüber die Bemerkungen von P. Riess über Faraday's Versuche im isolirten Zimmer, Repertor. d. Physik, Bd. VI. S. 119. P.

IX. *Ueber die Stellung von Legirungen und Amalgamen in der thermo-elektrischen Spannungsreihe; von W. Rollmann in Stargard.*

(Fortsetzung von Bd. 83, S. 86.)

---

3. Die Wismuth-Blei-Legirungen.

Wenn schon die Wismuth-Zinn-Legirungen in Bezug auf ihre Anordnung in der thermischen Reihe der Metalle überraschende Resultate lieferten, so zeigen doch die Wismuth-Blei-Legirungen ein noch eigenthümlicheres Verhalten, wie aus folgender Zusammenstellung zu sehen ist.

Metalle.	Legirungen 1.	2.	3.	4.
Eisen	—	—	—	—
—	—	—	—	2 W. 1 Bl.
—	—	—	—	4 W. 1 Bl.
—	—	—	3 W. 2 Bl.	—
—	—	—	1 W. 1 Bl.	—
Zink	—	—	—	—
Kupfer	—	—	—	—
—	—	—	—	8 W. 1 Bl.
—	1 W. 4 Bl.	—	—	—
—	—	1 W. 3 Bl.	—	—
—	1 W. 8 Bl.	—	—	—
—	—	—	2 W. 3 Bl.	—
—	1 W. 16 Bl.	—	—	—
—	—	1 W. 2 Bl.	—	—
—	1 W. 64 Bl.	—	—	—
Zinn	—	—	—	—
Blei	—	—	—	—
Platin	—	—	—	—
—	—	—	—	16 W. 1 Bl.
Neusilber	—	—	—	—
Wismuth	—	—	—	—

Aus der Tabelle geht hervor, dafs sämmtliche Wismuth-Blei-Legirungen positiver als Wismuth und negativer als Eisen sind. Geht man die Reihe der Legirungen durch, indem man beginnt mit derjenigen, welche den kleinsten Wismuth-Antheil enthält, so zeigt sich diese durch den klei-

nen Wismuth-Antheil positiver als Blei. Je mehr Wismuth nun die Legirungen enthalten, desto positiver werden sie (1. Columne), bis sie, mit der Legirung 1 W. 3 Bl. beginnend, negativer werden (2. Columne), um dann abermals mit wachsendem Wismuth-Antheil positiver zu werden (3. Columne), und endlich, von 2 W. 1 Bl. beginnend (4. Columne), sich dem Wismuth immer mehr zu nähern. Auch bei den Wismuth-Blei-Legirungen kommen bei erhöhter Temperatur Umkehrungen des Stromes vor. So stellt sich z. B. bei höherer Temperatur die Legirung 1 W. 64 Bl. zwischen Zinn und Blei. Die Legirungen der 4. Columne rücken wahrscheinlich für erhöhte Temperaturen alle dem Wismuth näher. Es stellt sich wenigstens die Legirung 16 W. 1 Bl. in diesem Falle unter Neusilber. Ferner nahm bei der Combination von 2 W. 1 Bl. mit Blei der Strom ab bei Schmelzwärme. 2 W. 1 Bl. und 4 W. 1 Bl. stellen sich unter 3 W. 2 Bl. Endlich fand ich noch, dafs 1 W. 3 Bl. und 1 W. 8 Bl. ihre Stellung bei höherer Temperatur vertauschen. In Seebeck's Alliagenreihe finden sich drei Wismuth-Blei-Legirungen und zwar in folgender Stellung:

Eisen.
1) 3 W. 1 Bl.
Zink.
Silber.
2) 1 W. 1. Bl.
Kupfer.
3) 1 W. 3 Bl.
Zinn.

1 und 3 haben bei Seebeck und in meiner Tabelle gleiche Stellung. 2 steht hier zwischen Silber und Kupfer, bei mir über Zink. Es nimmt aber diese Legirung schon bei geringer Aenderung der Mischungsantheile eine andere Stellung ein, wie 2 W. 3 Bl. beweist. Schliefslich glaube ich noch bemerken zu müssen, dafs alle untersuchten Wismuth-Blei-Legirungen von denselben Metallstücken genommen sind.

4. Die Zink-Blei-Legirungen.

Dieselben bieten für die genaue Untersuchung eine Schwierigkeit dar, deren Ueberwindung man nicht in seiner Hand hat. Sie legiren sich nämlich nur sehr unvollkommen. Als ich die ersten Stängelchen gegossen hatte, belehrte mich sogleich der Augenschein und dann das Messer, dafs dielben nicht homogen seyen. Am untern Theile der Stangen überwog das Blei, am obern das Zink. Der Uebergang von einem zum anderen vorwaltendem Metalle findet nicht, wie man denken sollte, ganz allmälig statt, sondern ist ziemlich schroff. Durch Biegen der Stange liefs sich die Stelle desselben ziemlich genau bestimmen. Nochmaliges Schmelzen unter sorgfältigem Umrühren änderte an der Sache Nichts. Auf eine genaue Untersuchung fraglicher Legirungen mufste ich also verzichten. Es liefs sich jedoch vermuthen, dafs die Bleienden der gegossenen Stangen nicht gang frei von Zink, und ebenso die Zinkenden nicht ganz frei von Blei seyn würden, was auch das Galvanometer bestätigte. Als ich nämlich die Bleienden der drei gegossenen Stangen 2 Zk. 1 Bl., 1 Zk. 1 Bl. und 1 Zk. 2 Bl. gegen Blei prüfte, zeigten sie sich sämmtlich positiver als Blei. Dasselbe thaten auch die Zinkenden, nur in stärkerem Grade. Gegen Zink zeigten sich beiderlei Enden der drei Stangen negativ, und zwar die Bleienden stärker als die Zinkenden. Es läfst sich daraus schliefsen, dafs die Blei-Zink-Legirungen in der thermo-elektrischen Reihe sämmtlich zwischen Blei und Zink stehen. Bei der Combination der Zinkenden mit Zink mufs man übrigens wohl darauf achten die verbundenen Enden gleichmäfsig zu erhitzen, indem jedes für sich allein erwärmt einen Strom giebt, der dem Gange der Wärme entgegengesetzt ist; was Täuschungen veranlassen kann, wenn, wie hier, die entgegenlaufenden Ströme nahezu gleich stark sind.

5. Die Antimon-Blei-Legirungen.

Es zeigt diese Reihe von Legirungen wiederum ein ganz anderes Verhalten als eine der bereits untersuchten.

Die fraglichen Legirungen stehen in der thermo-elektrischen Reihe der Metalle sämmtlich zwischen Antimon und Blei. Diejenigen mit grofsem Bleigehalt schliefsen sich dem Blei, und die mit grofsem Antimonantheile diesem Metalle an. Ihre Reihe bildet aber nicht eine blofs ansteigende, sondern eine vom Blei erst auf-, dann ab-, und dann wieder aufsteigende Linie, die beim Antimon endet, wie aus folgender Tabelle zu sehen ist.

Metalle.	Legirungen 1.	2.	3.
Antimon	—	—	—
—	—	—	32 A. 1 B.
Eisen	—	—	—
—	—	—	16 A. 1 B.
—	—	—	8 A. 1 B.
—	1 A. 1 B.	—	—
—	—	2 A. 1 B.	—
—	1 A. 2 B.	—	—
—	—	—	6 A. 1 B.
—	—	—	5 A. 1 B.
—	—	—	4 A. 1 B.
—	—	3 A. 1 B.	—
—	1 A. 3 B.	—	—
—	1 A. 4 B.	—	—
Zink	—	—	—
Silber	—	—	—
—	1 A. 8 B.	—	—
Kupfer	—	—	—
—	1 A. 16 B.	—	—
Zinn	—	—	—
Blei	—	—	—

So die Stellung der Legirungen bei geringer Temperatur-Differenz der Berührungsstellen. Sehr aufallend ist in dieser Reihe die Stellung der Legirungen, welche zwischen 3 A. 1 B. und 1 A. 3 B. liegen. Auch Seebeck scheint diefs aufgefallen zu seyn. In seiner mehr erwähnten Untersuchung finden sich die drei Legirungen 3 A. 1 B., 1 A. 1 B. und 1 A. 3 B. zwischen Zink und Eisen wie auch in vorstehender Tabelle, ohne jedoch *unter einander* geordnet zu seyn. Ehe mir weitere Untersuchungen mehr Einsicht in die Sache verschafft haben, mag ich keine Vermuthung über den Grund des Auf- und Absteigens dieser

sowohl, wie anderer Legirungsreihen aussprechen, sondern begnüge mich mit der Feststellung der Thatsachen.

Bei erhöhter Temperatur-Differenz verschwindet das Complicirte in der Stellung der fraglichen Legirungsreihe. Die Alliagen ordnen sich in diesem Falle ganz einfach so, dafs jede positiv ist gegen jede andere, welche mehr Blei, und negativ gegen jede andere, welche mehr Antimon als sie selbst enthält. Damit dieser Fall eintreten könne, müssen entweder die Legirungen der 1. Columne sich nach dem Blei hin zusammenschieben, oder die der 3. Columne nach dem Antimon zu diefs thun, oder es mufs beides zugleich stattfinden. Für jeden der drei Fälle mufs aber noch die Reihe der 2. Columne sich umkehren, wie der Versuch das auch sogleich zeigt. Was nun die Legirungen der 3. Columne anbetrifft, so stellen sie sich bei gröfserer Temperatur-Differenz sämmtlich zwischen Antimon und Eisen, dasselbe scheinen auch die der 2. Columne (natürlich in umgekehrter Ordnung) zu thun. Ob aber die Legirungen der 1. Columne ihre Stelle behalten, oder mit Eisen oder mit Zink im fraglichen Falle eine Umkehrung des Stromes stattfindet, kann ich nicht bestimmt entscheiden. Es liefern nämlich die Combinationen, um die es sich hier handelt, an der erwärmten Berührungsstelle entgegengesetzte, beinahe gleiche Ströme. Da es nun schwer ist, beide sich berührenden Enden durch eine Flamme ganz gleichmäfsig stark zu erwärmen, so bleiben Zweifel, ob der resultirende Strom durch zufällig stärkere Erwärmung des einen Elementes entstanden sey, oder ob er sein Daseyn der gleichen Erwärmung beider verdanke.

6. Die Zinn-Blei-Legirungen.

Diese Legirungen stehen sämmtlich in dem engen Raum zwischen Blei und Kupfer. Die Ströme sind daher bei vielen Combinationen nur sehr schwach und nur durch starke Hitzgrade hervorzurufen. Was ihre gegenseitige Stellung betrifft, so wird das Zinn durch einen steigenden Zusatz von Blei so lange stets positiver, bis der Blei-An-

theil $\frac{4}{5}$ der Mischung beträgt; wächst derselbe jetzt noch weiter, so werden die Legirungen wieder negativer, nähern sich also dem Blei wieder, von welchem sie sich vorher entfernten. Die von mir untersuchten Legirungen sind in ihrer Stellung zu einander, so wie zu Blei und Zinn folgende:

Metalle.	Legirungen.	
Kupfer	—	—
—	1 Z. 4 B.	—
—	—	1 Z. 8 B.
—	—	1 Z. 16 B.
—	1 Z. 2 B.	—
—	—	1 Z. 32 B.
—	—	1 Z. 64 B.
—	1 Z. 1 B.	—
—	2 Z. 1 B.	—
—	4 Z. 1 B.	—
Zinn	—	—
Blei	—	—

Seebeck führt keine dieser Legirungen an.

7. Die Antimon-Zinn-Legirungen.

Bei schwacher Erwärmung der Berührungsstelle ordnen sich die Antimon-Zinn-Legirungen dergestalt zwischen Antimon und Zinn, dafs sie sich jedem dieser Metalle um so näher stellen, je mehr sie davon enthalten. Vom Zinn ab steigen sie also in der thermo-elekrischen Spannungsreihe mit wachsendem Antimon-Antheil stets höher, bis sich die Legirung mit ∞ Antimon, 1 Zinn an das Antimon auf der negativen Seite anschliefst. Für höhere Temperatur-Differenzen rückt die Reihe von der Mitte nach den Enden zu aus einander. Das Nähere ist aus den folgengenden Tabellen zu ersehen.

Niedere Temperatur.		Höhere Temperatur.	
Metalle.	Legirungen.	Metalle.	Legirungen.
Antimon	—	Antimon	—
Eisen	—	—	8 A. 1 Z.
—	8 A. 1 Z.	—	4 A. 1 Z.
—	4 A. 1 Z.	—	2 A. 1 Z.
—	2 A. 1 Z.	—	1 A. 1 Z.
—	1 A. 1 Z.	Eisen	—
—	1 A. 2 Z.	Zink	—
Zink	—	—	1 A. 2 Z.
Silber	—	Silber	—
—	1 A. 4 Z.	—	1 A. 4 Z.
Kupfer	—	Kupfer	—
—	1 A. 8 Z.	—	1 A. 8 Z.
—	1 A. 32 Z.	—	1 A. 32 Z.
Zinn	—	Zinn	—

Es ist interessant zu sehen, wie solche Umkehrungen zu Stande kommen. Nimmt man z. B. die Combination 8 A. 1 Z. und Eisen, so ist der für geringe Temperaturerhöhung resultirende Strom, der von der Legirung zum Eisen geht, die Summe zweier gleichgerichteter Ströme, denn wenn man das eine Element kalt läfst und das andere nur gelinde erwärmt, so ist der Strom, welcher beim Erwärmen der Legirung auftritt, dem Gange der Wärme an der Berührungsstelle gleichlaufend, der dagegen, welcher beim Erwärmen des Eisens auftritt, dem Gange der Wärme entgegengesetzt.

Bei stärkerem Erhitzen jedes einzelnen Metalles ist jeder Strom von umgekehrter Richtung, folglich auch der aus beiden resultirende. Ebenso verhält sich die Sache bei der Combination von 4 A. 1 Z. mit Eisen. Bei den beiden folgenden Legirungen erfolgt die Umkehrung mit Eisen schwieriger, wovon der Grund darin liegt, dafs das Eisen für sich allein erhitzt erst bei höherer Temperatur einen der Wärme gleichlaufenden Strom giebt, als mit den oben genannten Legirungen. Mit Zink kehrt die Legirung 1 A. 2 B. den Strom bei stärkerer Erhitzung um. Hier ist aber der Verlauf der Sache anders als oben. Bei geringer Erwärmung des Zinks für sich allein ist der Strom bei Berührung dem Gange der Wärme gleichlaufend, und bleibt

es auch, wenn Zink stärker erhitzt wird. Bei gelinder Erwärmung der Legirung ist der Strom der Wärme entgegengesetzt, schon etwas unter der Schmelzhitze der Legirung aber gleichlaufend mit der Wärme. Der bei gelinder Erwärmung beider resultirende Strom ist also die Summe zweier Ströme, während er bei stärkerer Erhitzung die Differenz zweier Ströme ist.

Seebeck führt in seiner Tabelle zwei Antimon-Zinn-Legirungen an, nämlich 1 A. 1 Z. und 1 A. 3 Z. Sie stehen dort, wie auch in obiger Tabelle zwischen Zink und Eisen.

8. Die Antimon-Wismuth-Legirungen.

Die Reihe dieser Legirungen liefert die ersten Beispiele von Alliagen, welche negativer als Wismuth sind, während in den früheren Reihen mehrmals solche Alliagen vorkommen, die positiver als der positive Mischungstheil waren. Die Antimon-Wismuth-Legirungen sind sämmtlich negativer als Wismuth. Schon durch einen Zusatz von 1 Th. Wismuth zu 1 Th. Antimon entsteht eine sehr negative Legirung, sie steht nämlich zwischen Neusilber und Wismuth. Durch Verdopplung des Wismuth-Antheils erhält man noch zwei Legirungen zwischen den genannten Metallen; die dann folgende Alliage 1 A. 8 W. ist schon negativer als Wismuth, und so alle die, welche noch mehr Wismuth enthalten. Natürlich mufs sich die Legirung 1 A. ∞ W. dem Wismuth (auf der negativen Seite) wieder anschliefsen, während sich die auf 1 A. 8 W. zunächst folgenden Legirungen davon entfernen. Das Nähere zeigt die folgende Tabelle. Sie gilt für geringe Temperatur-Differenzen.

Metalle.	Legirungen.	
Antimon	—	—
—	16 A. 1 W.	—
—	8 A. 1 W.	—
—	4 A. 1 W.	—
Eisen	—	—
—	2 A. 1 W.	—
Zink	—	—

Metalle.	Legirungen.	
Silber	—	—
Kupfer	—	—
Blei	—	—
Platin	—	—
Neusilber	—	—
—	1 A. 1 W.	—
—	1 A. 2 W.	—
—	1 A. 4 W.	—
Wismuth	—	—
—	1 A. 8 W.	1 A. 64 W.
—	1 A. 16 W.	—
—	1 A. 32 W.	—

Bei Erhöhung der Temperatur-Differenz finden auch hier Umkehrungen statt und zwar in der Art, dafs dadurch die Legirungen im Allgemeinen dem Antimon näher rücken. Die höchste angewandte Temperatur war bei den leichtflüssigen Legirungen, also bei denen, welche mehr Wismuth als Antimon enthalten, der Schmelzpunkt. Einige kehrten auch schon früher den Strom um. Folgende Zusammenstellung zeigt die Stellung der Legirungen für höhere Temperatur-Differenz.

Metalle.	Legirungen.	
Antimon	—	—
—	16 A. 1 W.	—
—	8 A. 1 W.	—
—	4 A. 1 W.	—
—	2 A. 1 W.	—
Eisen	—	—
Zink	—	—
Silber	—	—
Kupfer	—	—
Blei	—	—
—	1 A. 1 W.	—
Platin	—	—
—	1 A. 2 W.	—
Neusilber	—	—
—	1 A. 4 W.	—
—	1 A. 8 W.	—
Wismuth	—	—
—	—	1 A. 64 W.
—	1 A. 16 W.	—
—	1 A. 32 W.	—

Seebeck hat drei dieser Legirungen geprüft, nämlich 3 A. 1 W., 1 A. 1 W. und 1 A. 3 W. Die erste und letzte habe ich an derselben Stelle gefunden, die Seebeck ihnen angewiesen. Die mittlere, 1 A. 1 W., steht jedoch bei ihm zwischen Eisen und Zink, während ich sie dem Wismuth viel näher gab. Eine zweite Probestange dieser Legirung lieferte mir aber kein von dem schon gefundenen abweichendes Resultat.

Stargard, den 28. April 1851.

X. *Ammoniak im Hagel.*

Am 5. Mai d. J. fiel in Paris ein sehr starker Hagel. Diefs veranlafste Hrn. Mène von demselben aufzufangen. Auf einem ausgebreiteten Laken sammelte er 800 Grm. Er schmolz dieselben in einer Porcellanschale unter Zusatz von Salzsäure, und dampfte die Flüssigkeit ein. Er erhielt 2,78 Grm. eines Salzes, welches alle Eigenschaften des Salmiaks besafs. Auch bemerkte er, dafs in den letzten Momenten der Eindampfung sich eine schwarze kohlige Substanz auf die Schale absetzte. (*Compt. rend. T. XXXII. p.* 770.)

Bei einer anderen Gelegenheit säuerte Hr. Victor Meyrac 2000 Grm Schnee- und Regenwasser bald mit Schwefel- bald mit Essigsäure an und dampfte bis auf 30 Grm. ein. Auf Zusatz von Kalihydrat bemerkte er bei der ersteren Säure nicht nur eine Ammoniakentwickelung, wie schon Liebig vor ihm, sondern einen empyreumatischen Geruch, was bei der Essigsäure nicht der Fall war. Er schreibt diefs der Anwesenheit organischer Theile im meteorischen Wasser zu, die durch die Schwefelsäure verkohlt wurden. (Ib. T. XXXII. p. 913.)

XI. *Ueber die periodischen Aenderungen des relativen Feuchtigkeitsgehaltes der Atmosphäre im nördlichen Europa;*
von Dr. von Quintus Icilius in Göttingen.

Durch den in den letzten Jahren allgemeiner gewordenen Gebrauch des Psychrometers bei meteorologischen Beobachtungen, so wie durch die Begründung meteorologischer Stationen, an denen stündlich beobachtet wird, ist bereits ein reiches Material für die Erforschung der Gesetze gewonnen, von welchen die Feuchtigkeit der Atmosphäre abhängt. Hier wie bei jedem anderen meteorologischen Elemente sind es zunächst die periodischen Aenderungen, womit die Untersuchung beginnen mufs. In Bezug auf die Expansivkraft des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfes sind die vorhandenen Beobachtungen schon mehrfach, auch in diesen Annalen [1]), benutzt worden; in Betreff des relativen Feuchtigkeitsgehaltes dagegen ist dieses meines Wissens noch nicht geschehen. Aus diesem Grunde habe ich die folgende Zusammenstellung einiger Beobachtungsreihen aus dem nördlichen Europa vorgenommen. Aus dieser ergiebt sich eine so befriedigende Uebereinstimmung in dem periodischen Gange dieses Elementes an den verglichenen Orten, dafs diese nicht wohl als zufällig angesehen werden kann. Nicht nur durch die Aehnlichkeit der Curven, welche die täglichen Aenderungen darstellen, zeigt sich dieselbe, sondern auch die Curven haben einen ganz analogen Verlauf, welche die jährlichen Aenderungen des mittleren täglichen Werthes und der Differenz zwischen den täglichen Extremen versinnlichen.

Die Beobachtungen, welche ich verglichen habe, sind

1) Band. 58, S. 177.

an den drei Orten, Brüssel [1]), Petersburg [2]) und Catherinenburg [2]) angestellt. Gern hätte ich auch noch die Beobachtungen in Greenwich hinzugezogen; allein da bei der Veröffentlichung derselben der relative Feuchtigkeitsgehalt nicht mit angegeben wird, so hätte dieser erst für jede einzelne Beobachtung berechnet werden müssen, was mir im Verhältnisse zu der Wichtigkeit des Resultates allzu zeitraubend zu seyn schien.

Die Beobachtungen sind sämmtlich am Psychrometer gemacht, an den zwei letztgenannten Orten stündlich nach Göttinger Zeit, und umfassen in Catherinenburg die Zeit vom ersten März 1841 bis zum letzten December 1845; in Petersburg kommt noch das Jahr 1846 hinzu. In Brüssel sind sie in den Jahren 1841—1847 angestellt, und zwar vom Januar bis Mai 1841 um 0^h, 2^h, 4^h, 9^h und 21^h Brüsseler-Zeit, vom Juni 1841 an um 0^h, 1^h, 2^h, 4^h, 6^h, 8^h, 9^h, 10^h, 12^h, 14^h, 16^h, 18^h, 20^h, 21^h und 22^h; vom Juni 1844 an ist von diesen Beobachtungen nur die um 14^h ausgefallen, sonst aber Nichts geändert.

Aus den sämmtlichen Beobachtungen, die zu derselben Tagesstunde und in den gleichnamigen Monaten angestellt sind, habe ich die Mittel genommen, und diese als dieser Tagesstunde an dem mittleren Tage des Monats angehörig angesehen; zwar hätte, da so nicht alle Mittel auf gleich vielen Beobachtungen beruhen, streng genommen, dieses bei der ferneren Rechnung berücksichtigt werden müssen; da aber die Mittel, welche aus wenigern Beobachtungen genommen sind, selten bedeutend aus dem Gange der übrigen heraustreten, so habe ich diese Rücksicht zur Erleichterung der Rechnung vernachlässigen zu dürfen geglaubt, und daher den einzelnen Mitteln für jeden Ort gleiche Gewichte beigelegt. Die einzelnen beobachteten Zahlen gehen immer bis auf zwei Decimalen; in den Mitteln habe

1) *Nouveaux Mémoires de l'Académie Royale de Bruxelles. Tomes* 15—21.

2) *Annuaire magnétique et météorologique par Kupffer. Années* 1841—1846.

ich aber noch die dritte Decimalstelle hinzugefügt, und in der weiteren Rechnung bin ich meist bis auf vier Stellen gegangen; dafs die letzten Zahlen kein grofses Vertrauen verdienen, sondern nur der Rechnung wegen da stehen, brauche ich wohl kaum hinzuzufügen. Auf die angegebene Weise habe ich für die drei Orte folgende Werthe des Feuchtigkeitsgehaltes erhalten.

Tafel I. Mittel aus den Brüsseler Beobachtungen [1]).

Brüss. Zeit.	0	1^h	2^h	4^h	6^h	8^h	9^h	10^h	12^h	14^h	16^h	18^h	20^h	21^h	22^h
Jan.	867	869	874	895	899	924	926	925	928	941	946	933	916	933	915
Febr.	835	817	823	844	883	895	909	916	934	941	945	944	936	917	896
März	705	690	677	682	749	823	833	852	871	866	907	912	890	832	806
April	656	662	628	632	656	774	804	825	862	885	900	900	824	777	721
Mai	641	625	617	623	654	776	811	826	862	895	909	886	789	741	701
Juni	660	633	614	612	651	752	789	821	854	897	876	854	778	728	697
Juli	691	655	664	668	696	794	825	857	878	917	916	892	819	773	736
Aug.	680	659	649	650	699	805	836	840	894	917	913	905	839	788	736
Sept.	721	697	685	685	789	871	877	893	909	932	933	927	875	832	784
Oct.	796	777	789	824	875	903	911	913	936	942	937	941	919	889	852
Nov.	846	845	836	874	896	908	909	912	918	914	927	928	924	901	879
Dec.	884	878	876	901	920	920	931	933	944	932	940	949	944	934	904

Tafel II. Mittel aus den Petersburger Beobachtungen.

Gött. Zeit	0^h	1^h	2^h	3^h	4^h	5^h	6^h	7^h	8^h	9^h	10^h	11^h
Jan.	885	888	893	897	898	900	900	900	900	898	902	902
Febr.	883	887	882	887	898	902	907	908	912	913	913	915
März	780	772	778	785	795	815	827	837	843	845	848	853
April	693	687	683	670	692	720	748	775	793	807	817	827
Mai	593	580	583	582	592	625	655	687	715	743	760	778
Juni	628	623	620	608	612	645	680	723	750	777	798	810
Juli	685	677	670	665	672	707	738	773	802	820	840	850
Aug.	672	663	670	667	667	722	765	805	820	835	845	855
Sept.	730	725	723	728	743	783	808	828	833	843	853	858
Oct.	780	785	790	803	822	838	842	848	853	858	862	863
Nov.	848	850	860	860	872	873	875	873	877	878	878	877
Dec.	905	905	917	913	917	917	918	917	920	920	923	925

1) Die vollkommene Sättigung der Atmosphäre mit Feuchtigkeit ist = 1; die Null und das Komma der Decimalbrüche sind aber hier und ferner fortgelassen.

Fortsetzung der Tafel II.

Gött. Zeit.	12^h	13^h	14^h	15^h	16^h	17^h	18^h	19^h	20^h	21^h	22^h	23^h
Jan.	905	910	907	905	905	907	905	905	905	900	893	890
Febr.	923	922	927	927	925	925	923	922	912	908	897	885
März	853	863	863	868	868	873	865	855	837	815	793	788
April.	833	840	843	848	845	837	813	780	757	728	708	695
Mai	787	800	803	798	783	762	732	698	667	637	612	598
Juni	820	830	832	828	803	785	757	728	698	680	662	652
Juli	860	868	873	872	858	838	808	775	747	722	700	692
Aug.	865	872	875	878	878	860	838	813	778	742	707	688
Sept.	870	872	873	873	880	878	863	848	818	787	763	747
Oct.	868	870	875	875	873	875	873	865	855	837	817	797
Nov.	882	888	885	883	883	883	883	883	880	873	865	857
Dec.	922	922	923	922	923	923	923	917	918	917	912	908

Tafel III. Mittel aus den Catherinenburger Beobachtungen.

Gött. Zeit.	0^h	1^h	2^h	3^h	4^h	5^h	6^h	7^h	8^h	9^h	10^h	11^h
Jan.	915	923	930	940	940	938	955	940	935	938	943	948
Febr.	830	838	858	878	903	903	915	918	923	933	930	938
März	730	726	742	762	794	822	846	858	882	890	896	910
April	652	652	660	694	728	758	778	794	814	828	844	846
Mai	464	464	472	500	546	596	646	684	702	728	740	760
Juni	488	504	536	560	600	646	704	736	772	788	806	820
Juli	524	540	566	598	640	678	744	788	822	850	870	884
Aug.	622	632	654	690	742	786	816	848	866	880	890	904
Sept.	572	588	616	656	700	738	768	800	824	836	844	858
Oct.	716	724	748	766	784	794	802	810	822	824	832	830
Nov.	882	894	896	900	906	914	918	920	924	926	926	926
Dec.	934	942	944	946	948	950	946	946	950	952	956	954

Fortsetzung der Tafel III.

Gött. Zeit.	12^h	13^h	14^h	15^h	16^h	17^h	18^h	19^h	20^h	21^h	22^h	23^h
Jan.	948	940	945	945	945	943	945	940	928	915	908	903
Febr.	938	938	940	940	940	938	920	903	885	873	843	838
März	922	926	928	928	920	898	864	814	778	748	736	728
April	860	872	866	846	810	754	708	672	660	646	652	642
Mai	772	768	752	714	658	592	554	510	478	474	472	468
Juni	828	826	800	758	682	626	578	540	504	502	496	494
Juli	894	894	874	830	768	698	630	576	536	522	528	520
Aug.	912	916	906	890	848	784	730	680	648	636	622	620
Sept.	864	872	876	874	840	794	730	690	630	590	574	570
Oct.	842	850	850	862	850	838	800	770	742	722	714	704
Nov.	930	926	928	932	934	928	920	910	896	884	878	878
Dec.	960	958	960	958	958	950	954	952	938	936	924	928

Schon hieraus ergiebt sich eine grofse Aehnlichkeit sowohl im täglichen als auch im jährlichen Gange an diesen drei Orten. Noch deutlicher tritt diese hervor, wenn man die einzelnen Zahlen durch die bekannte Interpolationsformel:

$$H_n = A + B\cos n\,15^\circ + C\sin n\,15^\circ + D\cos n\,30^\circ + E\sin n\,30^\circ + \ldots,$$

mit einander verbindet, wo n die Tagesstunde und H_n den dann stattfindenden Werth bezeichnet. Die Constanten dieser Formel mit Einschlufs der dritten Glieder habe ich nach der Methode der kleinsten Quadrate für jeden Monat berechnet. Sehr einfach ist bekanntlich diese Rechnung, wenn die Beobachtungszeiten gleichweit auseinander liegen, indem dann jede Constante unabhängig von den anderen gefunden wird; wenn aber, wie hier in Brüssel, dieses nicht der Fall ist, so hört diese Unabhängigkeit auf. In dem vorliegenden Falle, wo an den geraden Tagesstunden und aufserdem um 1^h, 9^h und 21^h beobachtet ist, wollen wir, indem wir durch (0), (1),.... die um 0^h, 1^h,.... gemachten Beobachtungen bezeichnet, zur Abkürzung

$$(0)+(1)+(2)+(4)+(6)+(8)+(9)+(10)+(12)+(14)+(16)+(18)+(20)+(21)+(22)=a,$$

$$(0)-(12)+(1)\sin 75^\circ+\frac{\sqrt{3}}{2}[(2)+(22)-(10)-(14)]+\tfrac{1}{2}[(4)+(20)-(8)-(16)]-\frac{1}{\sqrt{2}}[(9)-(21)]=b,$$

$$(6)-(18)+(1)\sin 15^\circ+\tfrac{1}{2}[(2)+(10)-(14)-(22)]+\frac{\sqrt{3}}{2}[(4)+(8)-(16)-(20)]+\frac{1}{\sqrt{2}}[(9)-(21)]=c,$$

$$(0)+(12)-(6)-(18)+(1)\frac{\sqrt{3}}{2}+\tfrac{1}{2}[(2)+(10)+(14)+(22)-(4)-(8)-(16)-(20)]=d,$$

$$-(9)-(21)+(1)\tfrac{1}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}[(2)+(4)+(14)+(16)-(8)-(10)-(20)-(22)]=e,$$

$$(0)+(8)+(16)-(4)-(12)-(20)+\frac{1}{\sqrt{2}}[(1)+(9)-(21)]=f,$$

$$(2)+(10)+(18)-(6)-(14)-(22)+\frac{1}{\sqrt{2}}[(1)+(9)-(21)]=g$$

setzen; es ist dann:

$$\begin{array}{llll} A = a\,0{,}06978 & - b\,0{,}00929 & - c\,0{,}00146 & - d\,0{,}00743 \\ \quad 8{,}84376 & \quad 7{,}96785 & \quad 7{,}16524 & \quad 7{,}87107 \\ + e\,0{,}01423 & -(f+g)\,0{,}00681 & & \\ \quad 8{,}15316 & \quad 7{,}83284 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} B = b\,0{,}13164 & - a\,0{,}00929 & + c\,0{,}01555 & - d\,0{,}01608 \\ \quad 9{,}11938 & & \quad 8{,}19182 & \quad 8{,}20637 \\ - e\,0{,}00929 & +(f+g)\,0{,}00574 & & \\ & \quad 7{,}75871 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} C = c\,0{,}15124 & - a\,0{,}00146 & + b\,0{,}01555 & - d\,0{,}00253 \\ \quad 9{,}17966 & & & \quad 7{,}40377 \\ - e\,0{,}00146 & -(f+g)\,0{,}02279 & & \\ & \quad 8{,}35767 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} D = d\,0{,}15379 & - a\,0{,}00743 & - b\,0{,}01608 & - c\,0{,}00253 \\ \quad 9{,}18694 & & & \\ - e\,0{,}00743 & -(f+g)\,0{,}01179 & & \\ & \quad 8{,}07152 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} E = e\,0{,}12534 & + a\,0{,}01423 & - b\,0{,}00929 & - c\,0{,}00146 \\ \quad 9{,}06808 & & & \\ - d\,0{,}00743 & -(f+g)\,0{,}00681 & & \\ & \quad 7{,}83284 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} F = f\,0{,}15576 & - a\,0{,}00681 & + b\,0{,}00574 & - c\,0{,}02279 \\ \quad 9{,}19246 & & & \\ - d\,0{,}01179 & - e\,0{,}00681 & - g\,0{,}01092 & \\ & & \quad 8{,}03814 & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} G = g\,0{,}15576 & - a\,0{,}00681 & + b\,0{,}00574 & - c\,0{,}02279 \\ - d\,0{,}01179 & - e\,0{,}00681 & - f\,0{,}01092. & \end{array}$$

In diesen Formeln sind die unter den Coëfficienten von a, b .... stehenden Zahlen die Logarithmen derselben.

Durch die Ausführung der Rechnung habe ich folgende Werthe der Constanten für die einzelnen Orte erhalten.

Tafel IV. Constanten der Formeln für Brüssel.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	Mittlere Fehler d. Formel.
Jan.	9149	— 0257	— 0180	— 0081	— 0062	— 0022	— 0060	0117
Febr.	8993	— 0432	— 0390	— 0136	— 0131	— 0076	— 0073	0040
März	8106	— 0762	— 0823	— 0168	— 0310	+ 00004	+ 0051	0108
April	7737	— 1035	— 1020	— 0103	— 0141	+ 0065	+ 0198	0134
Mai	7651	— 1204	— 0978	— 0116	— 0080	+ 0114	+ 0161	0091
Juni	7550	— 1133	— 0913	+ 0022	— 0063	+ 0099	+ 0097	0096
Juli	7928	— 1076	— 0863	— 0072	— 0068	+ 0062	+ 0110	0119
Aug.	7945	— 1106	— 0927	— 0103	— 0143	+ 0047	+ 0094	0114
Sept.	8334	— 1028	— 0742	— 0196	— 0251	+ 0098	+ 0007	0119
Oct.	8855	— 0640	— 0383	— 0213	— 0140	— 0085	— 0057	0052
Nov.	8972	— 0307	— 0186	— 0166	— 0093	— 0056	— 0020	0051
Dec.	9213	— 0233	— 0162	— 0110	— 0082	— 0083	— 0003	0049

Tafel V. Constanten der Formeln für Petersburg.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	Mittlere Fehler d. Formel.
Jan.	9000	— 0065	— 0033	— 0034	+ 0009	— 0030	— 0005	0016
Febr.	9085	— 0169	— 0096	— 0066	— 0005	— 0017	— 0013	0028
März	8300	— 0395	— 0190	— 0149	— 0022	+ 0003	+ 0005	0031
April	7683	— 0793	— 0320	— 0089	— 0020	+ 0090	+ 0013	0048
Mai	6904	— 1064	— 0389	— 0017	+ 0008	+ 0066	+ 0003	0034
Juni	7229	— 1020	— 0395	+ 0054	— 0059	+ 0094	— 0015	0046
Juli	7713	— 0980	— 0357	— 0003	— 0016	+ 0105	+ 0001	0034
Aug.	7825	— 1022	— 0406	— 0162	— 0088	+ 0084	— 0003	0079
Sept.	8136	— 0694	— 0311	— 0182	— 0068	+ 0021	— 0010	0055
Oct.	8427	— 0368	— 0158	— 0160	— 0036	— 0055	— 0017	0024
Nov.	8736	— 0125	— 0063	— 0062	— 0001	— 0036	— 0015	0027
Dec.	9178	— 0065	— 0013	— 0023	+ 0003	— 0017	+ 0004	0025

Tafel VI. Constanten der Formeln in Catherinenburg.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	Mittlere Fehler d. Formel.
Jan.	9354	— 0036	+ 0031	— 0074	+ 0165	— 0035	+ 0038	0045
Febr.	9026	— 0486	— 0019	— 0169	+ 0061	— 0044	+ 0019	0043
März	8353	— 1018	— 0085	— 0152	+ 0135	+ 0059	— 0013	0050
April	7513	— 1120	+ 0220	— 0050	+ 0157	+ 0040	— 0136	0109
Mai	6048	— 1581	+ 0316	+ 0108	+ 0035	+ 0048	— 0175	0043
Juni	6498	— 1685	+ 0484	+ 0131	+ 0057	+ 0015	— 0138	0060
Juli	6989	— 1904	+ 0436	+ 0137	+ 0130	+ 0080	— 0117	0043
Aug.	7718	— 1504	+ 0321	— 0042	+ 0170	+ 0053	— 0133	0041
Sept.	7377	— 1532	+ 0136	— 0183	+ 0232	+ 0069	— 0036	0046
Oct.	7915	— 0661	+ 0019	— 0134	+ 0194	+ 0034	+ 0017	0042
Nov.	9115	— 0234	+ 0011	— 0070	+ 0059	+ 0017	+ 0033	0020
Dec.	9477	— 0114	+ 00009	— 0021	+ 0052	— 0015	+ 0032	0026

Die Zahlen können nicht unmittelbar mit einander verglichen werden, da die Anfangspunkte der Zeit einander nicht entsprechen; in Brüssel ist nämlich nach Brüsseler Zeit, an den beiden anderen Orten nach Göttinger Zeit beobachtet. Rechnet man an jedem Orte die Zeit von seinem eigenen Mittage an, indem man bedenkt, dafs 0^h Gött. Z. $= 1^h\, 21'\, 31''$ Petersb. Z. $= 3^h\, 22'\, 31''$ Catherinenb. Z. ist, so werden die Tafeln 6 und 7 in folgende umgewandelt.

Tafel VII. Constanten der Formeln in Petersburg.

	A.	*B.*	*C.*	*D.*	*E.*	*F.*	*G.*	Mittlere Fehler d. Formel.
Jan.	9000	— 0049	— 0054	— 0032	— 0015	— 0010	— 0029	0016
Febr.	8085	— 0125	— 0149	— 0047	— 0047	+ 0003	— 0021	0028
März	8300	— 0303	— 0316	— 0099	— 0114	— 0003	+ 0005	0031
April	7683	— 0632	— 0576	— 0054	— 0073	+ 0032	+ 0085	0048
Mai	6904	— 0862	— 0735	— 0018	— 0005	+ 0029	+ 0059	0034
Juni	7229	— 0819	— 0726	+ 0079	— 0009	+ 0059	+ 0075	0046
Juli	7713	— 0794	— 0676	+ 0008	— 0014	+ 0050	+ 0090	0034
Aug.	7825	— 0817	— 0737	— 0065	— 0172	+ 0043	+ 0072	0079
Sept.	8136	— 0542	— 0533	— 0094	— 0170	+ 0019	+ 0017	0055
Oct.	8427	— 0290	— 0276	— 0098	— 0132	— 0012	— 0056	0024
Nov.	8736	— 0095	— 0103	— 0046	— 0041	— 0004	— 0039	0027
Dec.	9178	— 0056	— 0035	— 0019	— 0013	— 0012	— 0013	0025

Tafel VIII. Constanten der Formeln in Catherinenburg.

	A.	*B.*	*C.*	*D.*	*E.*	*F.*	*G.*	Mittlere Fehler d. Formel.
Jan.	9354	— 0110	— 0085	— 0049	— 0085	+ 0013	— 0050	0045
Febr.	9026	— 0294	— 0398	— 0027	— 0177	+ 0030	— 0038	0043
März	8353	— 0580	— 0841	— 0103	— 0176	— 0046	+ 0039	0050
April	7513	— 0881	— 0726	— 0144	— 0080	+ 0029	+ 0139	0109
Mai	6048	— 1247	— 1022	— 0055	+ 0099	+ 0040	+ 0177	0043
Juni	6498	— 1443	— 0996	— 0082	+ 0117	+ 0052	+ 0129	0060
Juli	6989	— 1545	— 1196	— 0154	+ 0109	— 0015	+ 0141	0043
Aug.	7718	— 1202	— 0959	— 0159	— 0074	+ 0016	+ 0142	0041
Sept.	7377	— 1077	— 1098	— 0192	— 0225	— 0044	+ 0064	0046
Oct.	7915	— 0434	— 0499	— 0164	— 0169	— 0038	+ 0001	0042
Nov.	9115	— 0157	— 0172	— 0044	— 0080	— 0030	— 0021	0020
Dec.	9477	— 0073	— 0088	— 0047	— 0031	— 0002	— 0035	0026

Eine Vergleichung der Tafeln 4 und 7 zeigt, dafs die einzelnen Constanten in Brüssel und Petersburg sich im Laufe des Jahres in ganz ähnlicher Weise ändern, ja selbst

in den Coëfficienten *F* und *G* ist diese Aehnlichkeit noch angedeutet, obwohl die Zahlen selbst nur sehr klein sind. Zwischen Petersburg und Catherinenburg findet man aus den Tafeln 7 und 8 ebenfalls diese Aehnlichkeit, doch sind hier die Abweichungen schon bedeutender.

Der leichtern Uebersicht wegen habe ich in Fig. 2—12 der Taf. II. die aus diesen Formeln berechneten Curven monatsweise für die drei Orte zusammengestellt.

Die grofse Aehnlichkeit im täglichen Gange der Aenderungen des relativen Feuchtigkeitsgehaltes an diesen drei Orten zeigt sich auch, wenn man aus den Formeln die Zeiten und Werthe der Maxima und Minima berechnet. Es ergeben sich für diese die folgenden Werthe:

Tafel IX. Extreme in Brüssel.

	Maximum.		Minimum.		Unterschied.
	Zeit.	Werth.	Zeit.	Werth.	
Jan.	14h 20'	9429	1h 39'	8676	0753
Febr.	13 59	9453	1 36	8159	1294
März	17 43	9154	2 39	6703	2451
April	16 53	9197	3 52	6198	2999
Mai	16 19	9211	3 25	6033	3178
Juni	15 34	8952	3 35	6014	2938
Juli	16 3	9253	3 11	6521	2732
Aug.	16 16	9279	2 56	6397	2882
Sept.	16 13	9472	2 31	6743	2729
Oct.	13 52	9510	1 16	7768	1742
Nov.	18 14	9323	1 3	8383	0940
Dec.	18 49	9482	0 53	8748	0734

Tafel X. Extreme in Petersburg.

	Maximum.		Minimum.		Unterschied.
	Zeit.	Werth.	Zeit.	Werth.	
Jan.	14h 36'	9072	1h 36'	8870	0202
Febr.	16 49	9266	2 15	8816	0450
März	17 39	8722	2 13	7734	0988
April	16 28	8506	3 26	6787	1719
Mai	15 30	8022	3 13	5789	2233
Juni	15 14	8301	4 0	6085	2216
Juli	15 47	8731	3 49	6663	2068
Aug.	16 32	8809	3 8	6574	2235
Sept.	16 58	8810	2 37	7196	1614
Oct.	17 10	8744	2 3	7819	0925
Nov.	15 8	8869	2 2	8505	0364
Dec.	13 36	9237	1 20	9073	0164

Tafel XI. Extreme in Catherinenburg.

	Maximum.		Minimum.		Unter-schied.
	Zeit.	Werth.	Zeit.	Werth.	
Jan.	14h 49'	9464	2h 15	9066	0338
Febr.	16 32	9406	3 5	8319	1087
März	17 47	9339	2 53	7232	2107
April	16 45	8653	2 47	6376	2277
Mai	15 56	7711	3 39	4615	3096
Juni	15 37	8359	3 9	4951	3408
Juli	15 44	8967	1 25	5195	3772
Aug.	16 26	9193	2 22	6192	3001
Sept.	17 5	8788	2 20	5652	3136
Oct.	18 4	8579	2 0	7061	1518
Nov.	19 3	9327	1 56	8779	0548
Dec.	15 33	9585	1 51	9284	0301

Nur die drei Monate October, November und December zeigen hier auffallende Abweichungen von einander. Indessen ist hierbei zu berücksichtigen, dafs in diesen Monaten die Aenderungen, besonders während der Nacht, nur sehr unbedeutend sind, also geringe zufällige Anomalien und Beobachtungsfehler schon einen grofsen Einflufs haben können. Die Zeiten der Minima zeigen in Allgemeinen in ihrem Gange eine viel bessere Uebereinstimmung als die der Maxima. Trotz der einzelnen Abweichungen, die zum Theil wenigstens bei längeren Beobachtungsreihen wohl verschwinden dürften, läfst sich im Allgemeinen die Uebereinstimmung in der Lage der Extreme nicht verkennen.

Da nun diese Orte eine sehr verschiedene geographische Länge haben und in meteorologischer Hinsicht ganz verschiedenen Verhältnissen ausgesetzt sind, da Brüssel dem Küstenklima, Catherinenburg dem Continentalklima angehört, und Petersburg den Uebergang zwischen beiden bildet, so dürfen wir das, was sie Gleichartiges unter einander zeigen, wohl als allgemein gültig für Europa zwischen dem funfzigsten und sechzigsten Breitengrade ansehen.

Was nun zunächst das Minimum anbetrifft, so tritt dieses stets längere Zeit nach dem Mittage ein, im Winter zwischen 1h und 2h, im Sommer zwischen 3h und 4h. In gleicher Weise fällt das Maximum im Sommer in eine spä-

tere Zeit als im Winter, doch scheint die Lage desselben im Jahre eine Curve doppelter Krümmung zu beschreiben die ihre Maxima im Frühlinge und Herbste, ihr kleinstes Minimum im Winter und ein zweites im Sommer hat. In ähnlicher Weise verhält sich auch die Differenz der Werthe der beiden Extreme, indem diese im Winter am kleinsten ist, dann rasch bis in den Mai, in Catherinenburg bis zum Juli, steigt, in den Sommermonaten wieder etwas abnimmt, im August, in Catherinenburg im September, ein zweites Maximum erreicht, und dann wieder rasch fällt. Beachtenswerth ist dabei die verhältnifsmäfsige Gröfse dieser Differenz in Catherinenburg, also im Innern des Continentes, im Sommer. Die drei Curven in Fig. 13 der Taf. II. stellen den Gang dieser drei Differenzen im Jahre graphisch dar.

Um einen noch deutlichern Ueberblick über die Aehnlichkeit der periodischen Aenderungen des relativen Feuchtigkeitsgehaltes an den drei Orten zu erhalten, würde es interessant seyn, für jede der sieben Constanten A, B.... eines jeden Ortes eine Formel von der Form

$$A_n = a + b\cos\left(\frac{2n-1}{2}\,30^\circ\right) + c\sin\left(\frac{2n-1}{2}\,30^\circ\right) + d\cos\left(\frac{2n-1}{2}\,60^\circ\right) + e\sin\left(\frac{2n-1}{2}\,60^\circ\right) + \ldots$$

zu berechnen, worin n die Monatszahl bezeichnet; da hierzu jedoch eine gröfsere Genauigkeit der Constanten A, B.... erforderlich ist, als so kurze Beobachtungsreihen liefern können, so habe ich diese Rechnung nur für A ausgeführt, welches als mittlerer Werth des relativen Feuchtigkeitsgehaltes für den mittleren Tag jedes Monats ein besonderes Interesse in Anspruch nimmt. Auch hier bin ich bis zu sieben Gliedern gegangen, und habe die drei Formeln gefunden:

Brüssel: $A_n = 8369 + 0782 \cos \frac{2n-1}{2} 30^0 - 0268 \sin \frac{2n-1}{2} 30^0$

$+ 0101 \cos \frac{2n-1}{2} 60^0 - 0041 \sin \frac{2n-1}{2} 60^0$

$- 0044 \cos \frac{2n-1}{2} 90^0 + 0074 \sin \frac{2n-1}{2} 90^0;$

mittlere Fehler der Formel $= 0132$.

Petersburg: $A_n = 8185 + 0925 \cos \frac{2n-1}{2} 30^0 - 0189 \sin \frac{2n-1}{2} 30^0$

$+ 0177 \cos \frac{2n-1}{2} 60^0 + 0158 \sin \frac{2n-1}{2} 60^0$

$- 0090 \cos \frac{2n-1}{2} 90^0 - 0077 \sin \frac{2n-1}{2} 90^0;$

mittlere Fehler der Formel $= 0216$.

Catherinenburg: $A_n = 7949 + 1435 \cos \frac{2n-1}{2} 30^0 - 0141 \sin \frac{2n-1}{2} 30^0$

$+ 0259 \cos \frac{2n-1}{2} 60^0 + 0168 \sin \frac{2n-1}{2} 60^0$

$- 0048 \cos \frac{2n-1}{2} 90^0 - 0347 \sin \frac{2n-1}{2} 90^0;$

mittlere Fehler der Formel $= 0280$.

Die Constanten dieser Formel stimmen, die kleine siebente ausgenommen, wenigstens in ihren Vorzeichen mit einander überein, und zeigen die Eigenthümlichkeit, dafs mit Ausnahme der sechsten jede derselben in Petersburg einen Werth hat, der zwischen den Werthen derselben in Brüssel und Catherinenburg liegt. Die nach diesen Formeln berechneten Werthe der mittleren täglichen Werthe des Feuchtigkeitsgehaltes sind in Fig. 14 der Taf. II. graphisch dargestellt.

Berechnet man aus diesen Formeln die Maxima und Minima, so findet man die folgenden Zahlen:

Tafel XII. Extreme im jährlichen Gange von A.

	Maximum.		Minimum.		Unterschied.
	Zeit.	Werth.	Zeit.	Werth.	
Brüssel	Jan. 3	921	Mai 11	760	161
Petersburg	Dec. 24	925	Mai 20	717	208
Catherinenb.	Dec. 15	972	Mai 30	627	345

Gegen Ende des December ist also die mittlere relative Feuchtigkeit der Luft am gröfsten, am kleinsten dagegen in der Mitte oder in der zweiten Hälfte des Mai. Die Differenz zwischen den Extremen ist auch in dem Jahre wieder im Innern des Continentes am gröfsten, eine Folge der grofsen Differenz zwischen der mittleren Temperatur des Winters und des Sommers daselbst. Vielleicht ist es auch nicht zufällig, dafs hier das Maximum in Brüssel am spätesten, in Catherinenburg am frühesten, das Minimum dagegen umgekehrt in Brüssel am frühesten, in Catherinenburg am spätesten fällt. Doch möchte es wohl noch zu früh seyn, hieraus allgemein zu schliefsen, dafs im Innern des Continentes das Maximum früher, das Minimum später als an den Küsten eintrete; überall aber ist die Zeit des Steigens länger als die des Fallens.

Das erste Glied in den Formeln giebt uns den mittleren Werth des Feuchtigkeitsgehaltes im ganzen Jahre. Dieser ist in Brüssel am gröfsten, in Catherinenburg am kleinsten, eine natürliche Folge der verschiedenen Entfernungen vom Meere, welche sich auch schon in den ungleichen Regenmengen ausspricht, welche an den westlichen Küsten Europa's und an seiner asiatischen Gränze fallen.

XII. *Jodgehalt der Atmosphäre.*

Durch zahlreiche Versuche, bei welchen er atmosphärische Luft durch ein mit kohlensaurem Kali versetztes Wasser streichen liefs, hat Hr. A. Chatin gefunden, dafs dieselbe zu Paris in 4000 Litern etwa 0,002 Milligram. Jod enthält, so dafs ein Mensch, der täglich 8000 Liter Luft einathmet, 0,004 Milligrm. Jod verzehren würde. Auch das Regen- und Schneewasser von Paris und anderen Orten zeigte ihm einen Jodgehalt, 0,2 bis 0,5 Milligrm. auf 10 Liter (*Compt. rend. T. XXXII. p.* 671.)

XIII. *Bemerkungen über die Durchsichtigkeit der Atmosphäre und die Farbe des Himmels in gröfseren Höhen der Alpen; von Herman Schlagintweit.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus Schumacher's astronom. Nachrichten 1850. No. 742).

Ich darf mir vielleicht erlauben, Ihnen aus unseren Untersuchungen über die physikalische Geographie der Alpen die folgenden Beobachtungen mitzutheilen; die Versuche wurden 1847 und 1848 angestellt.

Als Bestimmungen über die *Durchsichtigkeit der Atmosphäre* können vorzüglich jene Untersuchungen über die Helligkeit der Sterne betrachtet werden, welche sich auf die Veränderungen des Lichts in verschiedenen Zenithdistanzen beziehen [1]). Zu Versuchen über die Durchsichtigkeit der Luft in verschiedenen Höhen der Alpen schien mir Saussure's Diaphanometer besonders geeignet [2]). Das Princip desselben besteht darin, dafs man sich von zwei Gegenständen von ungleicher Gröfse, z. B. schwarzer Scheiben auf weifsem Grunde, die unter gleichen äufseren Verhältnissen gesehen werden, so lange entfernt, bis zuerst die kleinere Scheibe von 1 Par. Zoll Durchmesser, später die gröfsere von 1 Par. Fufs Durchmesser von ihrer weifsen Umgebung sich nicht mehr unterscheiden läfst. Wäre die

1) Die Absorption des Lichtes durch die Atmosphäre beträgt im Allgemeinen nach Seidel (Erste Resultate photometrischer Messungen am Sternenhimmel. München. Gel. Anz. 2. Juli 1846 No. 131. S. 18) für einen leuchtenden Punkt im Zenithe, von der Oberfläche der Erde gesehen, 0,80 von der Helligkeit, welche er uns zusenden würde, wenn keine Absorption durch die Atmosphäre stattfände. Diese Zahl ist das Mittel aus den Versuchen Seidel's und Bouguer's. Die beiden Messungen wurden nach ganz verschiedenen Methoden ausgeführt; um so mehr dürften die Resultate bei ihrer geringen Differenz 0,78 (Seidel) und 0,81 (Bouguer) Vertrauen verdienen.

2) Angegeben in dem *Mém. de Turin IV.* 1788 und 1789 S. 425—440. Eine ausführliche Zusammenstellung hierher gehöriger Instrumente und Beobachtungsmethoden siehe in Herschel *On light II. Photometry* §. 17—87.

Atmosphäre vollkommen durchsichtig, so würden die Winkel, unter welchen beide Scheiben verschwinden, gleich seyn; es müfsten sich also die Entfernungen sehr nahe wie die Durchmesser der Scheiben verhalten [1]); d. h. wie 1:12. Das Verhältnifs der Entfernungen (q) nähert sich der Zahl 12 sehr in grofsen Höhen; aber in tieferen Standorten bleibt es selbst an sehr günstigen, reinen Tagen weit kleiner. Ich erhielt:

N. 1.	Bei	12000	P. F.	$q = 11{,}957$.
« 2.	«	11000	« «	11,892.
« 3.	«	10300	« «	11,943.
« 5.	«	7600	« «	11,773.
« 7.	«	2300	« «	10,279.

Ungeachtet der grofsen Durchsichtigkeit am Grofsglockner waren (von 10 Uhr Morgens bis 2 Uhr Nachmittags) am 29. Aug. 1848 keine Sterne sichtbar.

Zur Untersuchung der *Dunkelheit der blauen Farbe* des Himmels bediente ich mich vorzüglich eines Rotations-Cyanometers [2]). Seine Oberfläche mit Bleiweifspapier überklebt, kann theilweise durch Sectoren bedeckt werden, welche mit Kobaltfarbe überzogen sind; die Gröfse der Bedeckung ist veränderlich. Wird das Instrument in Rotation versetzt, so entsteht eine Mischfarbe, deren Gehalt an Blau durch den Flächeninhalt bestimmt ist, welchen die blauen Sectoren auf der weifsen Scheibe einnehmen. Im Folgenden ist dem-

1) Das Saussure'sche Diaphanometer ist zwar kein absolutes Maafs für die Durchsichtigkeit; das Auge des Beobachters, die Intensität der Farben des Instruments und die Art der Aufstellung sind ebenfalls von Einflufs. Allein es scheint nicht unmöglich, wenigstens für zusammengehörige Versuchsreihen, die äufseren Umstände ziemlich gleich zu machen. Bei den angeführten Versuchen war das Diaphanometer stets beschattet. Bei dem Versuche No. 1 neigte sich die Visionslinie von der Spitze des Grofsglockners (12158 P. F.) abwärts gegen die Adlersruhe; der Barometerstand am Gipfel war 479 Millm. auf 0° reducirt. Die oben angegebenen Höhen sind Mittel für die ganze Länge der Visionslinien. Die Entfernungen von der kleinen Scheibe betrugen bei den einzelnen Versuchen zwischen 203 bis 230 P. F., von der grofsen 2200 bis 2750'.

2) Aehnlich jenem, welches Parrot, Physik der Erde §. 278. S. 402 angab.

nach die Dunkelheit durch die Procente von Blau ausgedrückt, welche ein Gemenge aus der letztern Farbe und aus Weifs enthalten müfste, um mit der untersuchten Stelle des Firmaments gleiche Dunkelheit zu besitzen. Als mittlere Werthe für die dunkelsten Stellen, welche sich gewöhnlich in der Nähe des Zeniths befinden, ergaben sich für verschiedene Höhen folgende Gröfsen:

Höhe in P. F.	Proc. Kob.	Diff.
2000	40	
3000	41	1
4000	43	2
5000	45	2
6000	47	2
7000	55	8
8000	64	9
9000	72	8
10000	80	8
11000	87	7
12000	92	5

Es zeigen diese Zahlen: 1) eine sehr langsame Zunahme in den unteren Theilen. 2) Ein rasches Steigen zwischen 6000 bis 10000. Eine neue, aber weit geringere Verzögerung der Zunahme scheint nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen für 10,000 Fufs einzutreten. Das erstere erklärt sich wohl, ähnlich wie die weifse Farbe in der Nähe des Horizontes, durch eine Beimischung von Wasserdampf, der in den Thälern, wegen der Ausdünstung aus der Basis und aus den Seiten und wegen des beschränkten Luftwechsels in horizontaler Richtung, mehr local sich anhäuft als in der freien Atmosphäre. Die plötzliche Beschleunigung der Zunahme bei Höhen über 6000 Fufs fällt für die Alpen mit dem allgemeinen Aufhören der gröfseren Thäler und der bedeutenden Verminderung in der ganzen Masse des Gebirges zusammen; von hier aus werden demnach die Veränderungen wohl jenen bei freier Erhebung in der Atmosphäre mehr entsprechen.

In Beziehung auf den Grad der Helligkeit, bis zu welchem das Blau des Himmels *herabsinken* kann, werden sich

jedoch die höheren und die niederen Punkte sehr ähnlich. Ich beobachtete selbst über 7000 Fuſs 35 und noch weniger Procent Kobalt ohne daſs eine Spur von Wolken und Nebeln zu bemerken war. Besonders zeigte sich eine auſserordentliche Helligkeit des Himmels auch im Zenith bei dem Beginn der Morgendämmerung noch in den gröſsten Höhen. Die Differenz der Dunkelheit zwischen dem Maximum und Minimum in 24 Stunden wird also mit der Höhe gröſser, weil das Minimum an tieferen und höheren Stationen sehr ähnlich wird; dasselbe findet auch in den Tropen, gegenüber der Farbe des Firmamentes in höheren Breiten statt.

Die Färbung des *transmittirten Lichtes* durch die Atmosphäre macht sich besonders bei den Erscheinungen der Morgen- und Abendröthe bemerkbar. Forbes hat zuerst auf den Zusammenhang dieser schönen Farben mit dem Vorhandenseyn von Wassergas in einer gewissen Stufe seiner Condensation hingewiesen. Ich hatte Gelegenheit eine ganz ähnliche Erscheinung auch bei ziemlich hohen Stande der Sonne zu beobachten, welche ich hier noch erwähnen möchte. Auf dem Kamme der Wildspitze, am 18. September 1847, hatte ich einen ziemlich ungetrübten Ueberblick gegen Norden; die ganze Reihe der nördlichen Kalkalpen von Salzburg bis an den Bodensee war mit ungemeiner Klarheit vor uns entfaltet. Unterdessen nahm ein heftiger Nordoststurm immer mehr zu, und noch ehe wir den Gipfel (11489 P. F.) erreichten, zeigten die Berge gegen Norden eine auffallende Färbung. Sie hatten einen entschieden rothen Ton erhalten, obwohl es erst 3 Uhr Nachmittags war. Wir hatten später den Gipfel kaum eine halbe Stunde verlassen, so wurden gerade von jener Seite, nach welcher die Röthung früher bemerkbar war, ungeheure Nebelmassen hergetrieben. Während dieser Zeit war die Temperatur sehr gefallen. Es scheint, daſs das Wassergas der Atmosphäre während seiner allmäligen Verdichtung zu Nebel jene Röthung, ähnlich wie bei der Morgen- und Abendröthe, hervorbrachte. Für die Beobachtung dieses Phänomenes ist es vor Allem nöthig, wohl groſse Luftmassen zwischen sich und dem fernen Ge-

genstande zu haben, wie in diesem Falle, wo die Distanz 11 bis 12 Meilen betrug. Die Farbe selbst war nicht jenes glänzende Roth des Abends, hinter welchem noch die Sonne ihre Helligkeit geltend macht; es war ein purpurähnliches Blauroth ohne alle neblige Trübung, an dem die graue Färbung der Kalkmassen ebenfalls einen nicht unbedeutenden Antheil hatte [1]).

1) *On the Colour of Steam. Transact. of the Edinb. R. S. vol. XIV.* u. Pogg. Ann. Bd. 47, S. 593, Suppl.-Bd. I. 1842. S. 49. Vergl. auch die interessanten Untersuchungen von Clausius: Ueber die Natur derjenigen Bestandtheile der Erdatmosphäre, durch welche die Lichtreflexion in derselben bewirkt wird. Pogg. Ann. Bd. 76, S. 161 — 188 und: Ueber die blaue Farbe des Himmels und die Morgen- und Abendröthe. Pogg. Ann. Bd. 76, S. 188 — 195.

XIV. *Arsenik und Antimon in verschiedenen brennbaren Mineralien und Gesteinen, so wie im Meerwasser.*

Die zufällige Entdeckung kleiner Körner von *Arsenikkies* in dem Kohlenkalk, von Villé, Dep. Nieder-Rhein, hat Hr. Daubrée Veranlassung gegeben, Arsenik in anderen mineralischen Körpern nachzusuchen und zwar mit Erfolg. So fand er am genannten Ort in der Steinkohle selbst 0,169 bis 0,415 Grm. Arsenik auf das Kilogramm, nebst etwas Antimon und Spuren von Kupfer. Dasselbe Resultat, aufser Kupfer, lieferte die Steinkohle von Saarbrück und New-Castle (eine sehr reine), so wie die Braunkohle von Buxweiler und Lobsann, wenn sie mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, die Flüssigkeit eingetrocknet, der Rest mit concentrirter (sehr reiner) Schwefelsäure digerirt, und die verdünnte und filtrirte Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat gebracht wurde. Auch der Basalt vom Kaiserstuhl verhielt sich so; er lieferte pro Kubikmeter 30 Grm. Arsenik und 90 Grm. Antimon. Endlich zeigte auch die Kruste im Kessel eines Dampfschiffes, welcher mit Meerwasser gespeist wurde, einen Arsenikgehalt von 0,000001 (*Compt. rend. T. XXXII. p.* 827).

XV. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Apatit's; von Gustav Rose.*

Bei meinen im Jahre 1827 angestellten Analysen des Apatit's [1]) hatte ich nur die darin enthaltene Kalkerde und das Chlor quantitativ bestimmt, die Phosphorsäure und das Fluor aber nach der von Wöhler für das Grünbleierz aufgestellten Formel berechnet, indem diese Formel auch für den Apatit gelten mufste, da ich mich durch die Messung der Winkel überzeugt hatte, dafs beide isomorph waren, in Folge welcher Beobachtung ich eben das Chlor in den Apatiten aufsuchte und auffand, aber auch bemerkte, dafs es darin stets durch eine gröfsere oder geringere Menge Fluor ersetzt sey. Da nun zwei damals nicht mit Sicherheit quantitativ zu bestimmende Bestandtheile, Phosphorsäure und Fluor, in dem Apatite enthalten waren, so konnte nur durch die Berechnung die vollständige Zusammensetzung dieses Minerals angegeben werden. Ich betrachtete den Apatit als eine Verbindung eines Chlor- und eines Fluor-Apatits; nach dem gefundenen Chlorgehalt konnte der erstere berechnet werden; der Verlust wurde als Fluor-Apatit angenommen, und dessen Zusammensetzung nach der Formel berechnet, und ich konnte eine Bestätigung meiner Annahme nur darin finden, dafs die in dem ganzen Apatite durch die Analyse gefundene Kalkerde mit der, die nun, nachdem die auf die angegebene Weise angestellte Berechnung gemacht war, ebenfalls berechnet werden konnte, übereinstimmte.

Später hat nun Rammelsberg nach einer von Wöhler vorgeschlagenen Methode den Fluorgehalt quantitativ zu bestimmen gesucht [2]), und da er bei drei Versuchen nur 0,61 — 0,93 Proc. darin fand, statt 3,63 Proc., die er bei einem gefundenen Gehalt von 0,07 Chlor bei der Berech-

1) Pogg. Ann. Bd. 9, S. 185.

2) Zweites Supplement zu dem Handwörterbuch des chem. Theils der Mineralogie S. 15.

nung nach der Formel haben sollte, einige Zweifel geäufsert, ob wohl die Formel des Apatits und des Grünbleierzes die richtige sey. Obgleich nun die Formel des Apatits nach der des Grünbleierzes bestimmt wurde, die da das letztere kein Fluor enthält, gewifs geringerem Zweifel unterliegt, die quantitative Bestimmung des Fluor nach Berzelius Aeufserung nach den damals bekannten Methoden zu gering ausfällt, und man hiernach eigentlich keinen Grund hat an der Richtigkeit der Formel des Apatits zu zweifeln, so sind doch in der neuern Zeit von meinem Bruder Methoden sowohl zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure als auch des Fluors angegeben worden, und es schien mir daher von Interesse, nach diesen die bisher noch nicht quantitativ bestimmten Bestandtheile in einem der untersuchten Apatite zu bestimmen und danach die aufgestellte Formel zu prüfen. Ich ersuchte daher Hrn. Weber, den Assistenten meines Bruders, eine solche Analyse zu übernehmen, was er mir auch mit grofser Bereitwilligkeit gewährte. Der Apatit, den ich ihm dazu übergab, war der von Snarum im südlichen Norwegen, der hier in gröfseren Massen vorkommt. Bei drei Analysen, die nach verschiedenen Methoden angestellt waren, erhielt er folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Kalkerde	53,16	53,79	53,44
Eisenoxyd, Ceroxyd und Yttererde	1,76	1,74	1,86
Phosphorsäure	41,82	41,47	41,33
Chlor	2,66		
Fluor		unbestimmte Menge	

und als Mittel aus den drei Analysen:

Kalkerde	53,46
Eisenoxyd, Ceroxyd und Yttererde	1,79
Phosphorsäure	41,54
Chlor	2,66
Fluor	unbestimmte Menge.

Be-

Berechnet man nach der gefundenen Phosphorsäure die Menge der basisch-phosphorsauren Kalkerde, nach der Menge des gefundenen Chlors die Menge des Chlorcalciums, nach der Menge der übrig bleibenden Kalkerde die Menge des Fluorcalciums, so erhält man:

$\dot{C}a^3 \dddot{P}$	90,66
Ca Cl	4,17
Ca F	3,07

Auf diese Weise erhält man aber nicht die ganze Menge Fluor, denn nach der Analyse sind noch 1,79 Proc. Eisenoxyd, Ceroxyd und Yttererde in dem Apatite von Snarum enthalten. Hier müfste noch das Eisenoxyd und Ceroxyd in Eisenoxydul und Ceroxydul verwandelt und danach die Menge FeF, CeF und YF berechnet werden, was aber nicht möglich ist, da die Menge jener Bestandtheile nicht einzeln bestimmt ist [1]).

Bei meiner frühern Analyse fand ich in dem Apatite von Snarum 2,713 Chlor und 54,75 Kalkerde [2]). Nach dem Chlorgehalte berechnete ich mit Hülfe der Formel:

Phosphorsäure	41,48
Kalkerde	55,17

oder

$\dot{C}a^3 \dddot{P}$	91,13
Ca Cl	4,28
Ca F	4,59

was also recht gut mit dem von Hrn. Weber erhaltenen Resultate stimmt, da in der von mir erhaltenen Kalkerde

1) Dafs bei der eben angegebenen Zusammenstellung der Bestandtheile noch Fluor fehlt, ersieht man auch aus der Formel; denn es enthalten:

90,66	$\dot{C}a^3 \dddot{P}$	35,15 Ca	
4,17	Ca Cl	1,51 »	3,11
3,07	Ca F	160 »	

Da aber der neunte Theil von 35,15 = 3,905, so fehlt noch so viel Fluor als 3,905 — 3,11 = 0,795 Calcium aufnehmen d. i. 0,740 Fluor. Es würden also im Ganzen 3,070 + 1,535 = 4,605 CaF in dem Apatite enthalten seyn, in welchem nun 0,795 Ca durch Yttrium, Cerium und Eisen vertreten sind.

2) A. a. O. S. 189 u. 196.

doch die geringen Mengen der von Hrn. Weber aufgefundenen Yttererde und des Ceroxyduls enthalten sind.

Durch die Analyse des Hrn. Weber wird also die für den Apatit aufgestellte Formel vollkommen bestätigt.

XVI. *Analyse des Apatits von Snarum; von R. Weber.*

Bei der Auflösung in Salpetersäure blieb ein geringer Rückstand, dessen Gewicht von dem des Apatits abgezogen wurde.

Aus der Auflösung wurde das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, und darauf das überschüssige Silberoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas entfernt. Die vom Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit wurde in einer Platinschale concentrirt und nach Zusatz von metallischem Quecksilber zur Trocknifs abgedampft, um die Phosphorsäure von der Kalkerde zu trennen, wobei auch das Fluorcalcium zersetzt wird, indem salpetersaure Kalkerde und Quecksilberfluorür gebildet werden, die sich bei der Behandlung des trocknen Rückstands mit Wasser auflösen.

Aus der wässerigen Auflösung wurde das aufgelöste Quecksilberoxydul und Oxyd durch Chlorammonium und Ammoniak entfernt, der Niederschlag gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt und geglüht. Der nach dem Glühen erhaltene Rückstand bestand aus einer geringen Menge von Fluorcalcium, das jedoch nicht vollständig gefällt worden war, da ein Theil desselben in den ammoniakalischen Salzen gelöst geblieben war, ferner aus Spuren von Eisenoxyd, Ceroxyd, Yttererde, und kohlensaurer Kalkerde, welche letztere beim Filtriren des Niederschlags gefällt worden war.

Dieser Rückstand wurde in einer Platinschale vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, und damit zur Trock-

nifs verdampft, darauf mit sehr verdünntem Alkohol behandelt. Die ungelöste schwefelsaure Kalkerde wurde mit Weingeist ausgesüfst, dann in Wasser gelöst, aus der Auflösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt, und durch Glühen in kohlensaure Kalkerde verwandelt. — Die alkoholische Flüssigkeit wurde erhitzt, bis der Alkohol verflüchtigt war. Die wässrige Auflösung enthielt Spuren von Eisenoxyd, Ceroxyd und Yttererde, welche durch Ammoniak gefällt, und nach dem Glühen ihrem Gewicht nach bestimmt wurden.

Die von den Quecksilbersalzen getrennte Flüssigkeit wurde mit Oxalsäure versetzt, und die erhaltene oxalsaure Kalkerde auf die bekannte Weise in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die kleine Menge der vorher erhaltenen Kalkerde wurde zu dieser hinzugerechnet.

Der unlösliche Rückstand, der beim Abdampfen der salpetersauren Auflösung des Apatits mit Quecksilber, nach dem Auswaschen mit Wasser, erhalten worden, wurde mit kohlensaurem Natron gemengt und geglüht. Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser blieb eine sehr geringe Menge eines eisenoxydhaltigen Rückstandes ungelöst. Er wurde nach dem Auswaschen mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Er enthielt, aufser Eisenoxyd, eine Spur von Ceroxyd.

Aus der von diesem Rückstand getrennten Auflösung wurde, nachdem sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden war, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Bei einer zweiten Analyse wurde die so eben beschriebene Methode nur mit geringen Abänderungen angewandt, um die Menge des Fluors oder die Menge des Fluorcalciums vom Apatit direct zu bestimmen, da bei der ersten Analyse das Fluor nur aus dem Verluste berechnet werden konnte. Die salpetersaure Auflösung des Apatits wurde unmittelbar nach einem Zusatze von metallischem Quecksilber zur Trocknifs abgedampft, die trockene Masse mit Wasser behandelt, und aus der filtrirten Flüssigkeit das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelqueck-

silber entfernt, worauf, nach Entfernung des freien Schwefelwasserstoffes, das Ganze mit Ammoniak übersättigt wurde. Es entstand dadurch zwar ein Niederschlag, der aber, aufser der geringen Menge von Eisenoxyd, Ceroxyd und Yttererde, nur Spuren von Fluorcalcium enthielt. Denn durch die Zersetzung einer ziemlich bedeutenden Menge von salpetersauren Quecksilbersalzen vermittelst Schwefelwasserstoff war eine bedeutende Menge von freier Salpetersäure entstanden, die durch Ammoniak gesättigt, eine so grofse Menge eines ammoniakalischen Salzes erzeugt hatte, dafs das Fluorcalcium dadurch zum gröfsten Theil gelöst blieb.

Die übrigen Bestandtheile wurden nach der oben beschriebenen Methode bestimmt.

Bei einer dritten Analyse wurde die salpetersaure Lösung des Apatits mit Wasser verdünnt, und die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Die von der schwefelsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wurde in einer Platinschale gelinde erhitzt, bis der Weingeist verdampft war, und dann durch Ammoniak neutralisirt. Der Niederschlag, um einen darin enthaltenen Fluorgehalt zu vertreiben, wurde in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, und zur Trocknifs abgedampft. Mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und dann mit verdünntem Alkohol übergossen, zeigte sich keine Spur von ungelöster schwefelsaurer Kalkerde. Nach Verjagung des Weingeistes wurden aus der Auflösung kleine Mengen von Eisenoxyd, Ceroxyd und Yttererde von Neuem durch Ammoniak gefällt.

Aus der Flüssigkeit, welche von der durch Ammoniak erhaltenen Fällung getrennt war, wurde die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Diese dritte Analyse war in der Absicht angestellt worden, um zu sehen, ob, nach der Fällung der Kalkerde durch Schwefelsäure, in der darauf erhaltenen phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch Fluor-Magnesium enthalten sey.

Aber die in dem Apatit von Snarum enthaltene Menge des Fluors ist sehr gering, so dafs das Resultat nicht entscheidend genug ausfiel. Die erhaltene phosphorsaure Mag-

nesia gab einen sehr geringen Unterschied im Gewicht von den bei den beiden anderen Analysen erhaltenen Gewichten an Phosphorsäure. Bei einer Prüfung der phosphorsauren Magnesia auf Fluor vermittelst Schwefelsäure zeigte sich eine, jedoch aufserordentlich geringe und nur erst beim Anhauchen bemerkbare Aetzung auf Glas, die erst bei grofser Aufmerksamkeit erkannt werden konnte. — Die bei den beiden ersten Analysen erhaltenen Mengen von phosphorsaurer Magnesia gaben bei gleicher Behandlung eine noch schwerer bemerkbare Aetzung.

Es geht aber hieraus hervor, dafs in Fällen, wo der Fluorgehalt eines Apatits bedeutend ist, und die Analyse nach der zuletzt angeführten Methode ausgeführt wird, bei der Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst Magnesia ein Niederschlag erhalten werden kann, der mit Fluormagnesium verunreinigt ist, wodurch der Gehalt an Phosphorsäure zu hoch ausfallen wird.

Die bei den Analysen erhaltenen geringen Mengen von Eisenoxyd, Ceroxyd und Yttererde gaben, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak einen Niederschlag, der sich mit Hinterlassung von Spuren von Eisenoxyd vollständig in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak löste. Wurde diese Lösung einige Zeit hindurch erhitzt, so sonderte sich ein schwach gelblich gefärbter voluminöser Niederschlag ab; in der davon getrennten Lösung war nichts Feuerbeständiges mehr enthalten. Der Niederschlag wurde mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit wenigem Wasser behandelt, das Ungelöste abgesondert, und mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen. Wurde das Ungelöste in heifsem Wasser gelöst, so entstand in der Lösung durch Kalihydrat ein hellrother Niederschlag, der nach dem Filtriren und Glühen mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Chlor entwickelte, und vor dem Löthrohr, mit Borax behandelt, zu einem rothgefärbten Glase aufgelöst wurde. Die vom schwefelsauren Ceroxyd-Kali getrennte Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen schwach röthlich gefärbten Niederschlag, der

sich nicht in Kalihydrat löste. Er bestand aus Yttererde, deren röthliche Farbe von etwas Eisenoxyd und auch von etwas Ceroxyd herrührte, denn er entwickelte, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Chlor, und gab in der Kälte eine dunkelrothe, nach dem Erwärmen aber hellgelb gefärbte Auflösung.

Die bei den drei Analysen erhaltenen Resultate sind folgende:

I. Analyse.

2,565 Grm. Apatit hinterließen nach der Behandlung mit Salpetersäure 0,011 Grm. = 0,43 Proc. unlöslichen Rückstand; dieser vom Apatit in Abzug gebracht, giebt 2,551 Grm. Apatit. Dieser gab

2,410 Grm.	$\dot{Ca}\ddot{C}$ = 1,356 Grm.		$\dot{Ca}$ =	53,16 Proc.
		0,045 »	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}.\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ce}.\dot{Y}$ =	1,76 »
1,700 »	$Mg^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ = 1,077 »		$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ =	41,82 »
0,277 »	$Ag\,Cl$ = 0,068 »		Cl =	2,66 »

II. Analyse.

3,452 Grm. Apatit gaben 0,011 Grm. = 0,32 Grm. unlöslichen Rückstand; nach Abzug desselben ist die Menge des angewandten Apatits 3,441 Grm. Die Analyse desselben gab:

3,299 Grm.	$\dot{Ca}\ddot{C}$ = 1,851 Grm.		$\dot{Ca}$ =	53,79 Proc.
2,251 »	$\dot{Mg}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ = 1,426 »		$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ =	41,47 »
		0,060 »	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}.\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ce}.\dot{Y}$ =	1.74 »

III. Analyse.

3,072 Grm. Apatit gaben 0,011 Grm. in Salpetersäure unlöslichen Rückstand d. i. 0,35 Proc. Nach Abzug desselben ist die Menge des angewandten Apatits 3,061 Grm. Die Analyse desselben gab:

3,967 Grm.	$\dot{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$ = 1,636 Grm.		$\dot{Ca}$ =	53,44 Proc.
1,997 »	$Mg^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ = 1,265 »		$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ =	41,33 »
		0,057 »	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}.\overset{\cdot\cdot\cdot}{Ce}.\dot{Y}$ =	1,86 »

XVII. *Ueber den Francolit, ein vermeintlich neues Mineral; von Hrn. T. H. Henry.*

(*Philosoph. Magaz.* 1850 *Febr.*)

Vor einigen Jahren erhielt Hr. Brooke von Hrn. Nuttal einige Exemplare eines bei Wheal Franco, unweit Tavistock in Devonshire, gefundenen Minerals, welches Beiden in den äufseren Kennzeichen von allen ihnen bekannten Substanzen abzuweichen schien, und deshalb vorläufig den Namen *Francolit* bekam.

Es besteht aus kleinen Massen unregelmäfsig gebildeter und verwachsener Krystalle, anscheinend sechsseitiger Prismen von bedeutendem Glanz, die ein Muttergestein mit einer Art warzenförmiger Hülle bedecken. Kürzlich ist es in einer andern Grube in gröfseren und reineren Exemplaren gefunden, von denen ich auf Hrn. Brooke's Wunsch einen Theil analysirt habe.

Ein kleiner, vom Muttergestein gänzlich freier Krystall zeigte vor dem Löthrohr einen Gehalt an Kalk und Phosphorsäure; und eine gepülverte Portion, mit Schwefelsäure erwärmt, griff das Glas stark an. Auch fanden sich Eisen und Mangan, so wie eine sehr schwache Spur von Chlor.

Ich beschlofs, auf dieses Mineral die Methode anzuwenden, die Hr. Prof. Rose neuerlich zur Trennung der Phosphorsäure von allen Basen, aufser Thonerde, vorgeschlagen hat, nämlich mittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers [1]). Die Krystalle wurden gepülvert, und durch Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Salpetersäure (aus einem Theil starker Säure und neunzehn Theilen Wasser) worin sie vollkommen löslich sind, in einer verstöpselten Flasche von allem Muttergestein (Quarz und Kupferkies) befreit. Die Lösung wurde mit metallischem Quecksilber in einer Platinschale mittelst Dampf eingetrocknet (wobei das Fluorcalcium zersetzt und das Fluor verjagt

1) Pogg. Ann. 1849, März.

ward)[1]), und in dem übrigen Procefs genau nach Rose's Angabe verfahren.

Eisen und Mangan wurden, nach Zusatz von Brom, durch Ammoniak vom Kalk getrennt.

Die Trennung der Phosphorsäure war vollständig: nicht eine Spur konnte mit den Basen mittelst molybdänsauren Ammoniaks entdeckt werden; eben so wenig als eine Spur von Kalk durch Behandlung des $2MgO, PO^5$ mit Schwefelsäure, Abdampfung und Lösung in Alkohol.

Zwei Analysen von Krystallen von verschiedenen Stellen der Probe gaben in 100:

	I.	II.
Kalk	53,38	52,81
Eisen- und Manganoxyd	2,96	3,22
Phosphorsäure	41,34	41,80
Fluor und Verlust	2,32	2,17
	100,00.	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe der des Fluor-Apatits $CaFl + 3(3CaO, PO^5)$, in welcher der Kalk zum Theil durch Eisen- und Manganoxydul ersetzt ist. Diese Zusammensetzung würde in 100 geben[2]):

Kalk	55,88
Phosphorsäure	42,02
Fluorwasserstoffsäure	2,10
	100,00.

Und diese Analysen des Francolits bestätigen, durch eine directe Bestimmung von PO^5 nach einer genauen Methode, die Resultate, welche Gustav Rose vor vielen Jahren bei einer ausführlichen Untersuchung mehrer Apatit-Varietäten von verschiedenen Fundörtern erhalten hat, obwohl die Phosphorsäure dabei nur durch den Verlust bestimmt ward[3]).

1) Bei Bedeckung der Schale mit einer Glasplatte, wurde diese schnell zerfressen.

2) Rammelsberg's Handwörterbuch d. Mineralogie S. 37.

3) Pogg. Ann. Bd. IX und Berzelius's Jahresbericht, 1828.

XVIII. *Ueber die Beschaffenheit des Saturnringes; von Benjamin Peirce,*

Perkins Prof. d. Astron. und Math. an der Harvard-Universität.

(Aus Gould's *Astronomical Journ.* No. 27 1851 *June* 16.)

Der folgende Auszug der Abhandlung, die ich der »*American Association for the Advancement of Science*« in ihrer Versammlung zu Cincinnati vorgelesen habe, wird für die Mathematiker hinreichend seyn, die Hauptpunkte meiner Analyse zu verstehen und zu prüfen. Das Wesentliche derselben wurde der »*American Academy*« am 15. April d. J. mitgetheilt, in Form von Bemerkungen zu Hrn. Bond's Abhandlung, welche in dieser Sitzung vorgelesen, und ausführlich in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden ist.

1. Hrn. Bond's Argument für die Fluidität des Saturnringes stützt sich hauptsächlich auf Beobachtungen, wogegen ich unternommen habe, aus rein mechanischen Betrachtungen zu beweisen, *dafs für einen wirklichen Ring, wenn er starr wäre, keine Form von Unregelmäfsigkeit oder Combination von Unregelmäfsigkeiten denkbar ist, welche ihn permanent um den Hauptplaneten zu halten vermöchte.* Die von Laplace gemachte und von seinen Nachfolgern blindlings angenommene Behauptung von der erhaltenden Kraft einer Unregelmäfsigkeit war offenbar ein hingeworfener Gedanke, der niemals einer strengen Analyse unterzogen worden ist.

Bei meinen Untersuchungen habe ich nicht allein die Translationsbewegung des Ringes, sondern auch seine Axendrehung in Betracht genommen, und diese letztere Erscheinung ist es, welche der Unregelmäfsigkeit ihre erhaltende Kraft benimmt. Denn mittelst der Rotation wird die Unregelmäfsigkeit zu der Lage im Ringe, welche den Hauptplaneten am nächsten ist, eben so oft gebracht als zu der, welche am fernsten ist. Wie sehr sie auch jedoch, in der letzteren Lage, die von Laplace untersuchte re-

pulsive Wirkung zwischen dem Hauptplaneten und dem Schwerpunkte des symmetrischen Ringes verringern oder selbst negativ machen mag, so wird sie doch diese Repulsion in der anderen Lage noch mehr vergröfsern, und man wird finden, dafs deshalb die Unregelmäfsigkeit sogar den Fall und die Zerstörung des Ringes zu beschleunigen strebt.

Der einzige annehmbare Fall, in welchem die schädliche Wirkung der Unregelmäfsigkeit verhindert seyn kann, ist der, in welchem die Zeit der Umdrehung des Ringes um seine Axe gleich ist der des Umlaufs des Schwerpunkts um den Hauptplaneten, und in welchem die Unregelmäfsigkeit sich an dem Punkte des Ringes befindet, welcher am fernsten von dem Hauptplaneten ist. Diese Hypothese könnte durch die Analogie des Mondes und anderer Satelliten unterstützt zu seyn scheinen. Allein die Analyse zeigt, dafs zwischen beiden Fällen ein Unterschied herrscht, der von fundamentaler Wichtigkeit ist. Die Lage des Mondes, mit seiner längsten Axe gegen die Erde gerichtet, ist bekanntlich eine stabile, wogegen der beim Ringe vorausgesetzte Fall ein instabiler ist. Diefs ist hinreichend klar, wenn der Schwerpunkt des Ringes und der Mittelpunkt seiner Figur beide auf derselben Seite des Planeten sind. Denn in diesem Falle können wir für einen Augenblick die Unregelmäfsigkeit von dem Ringe trennen, den Rest des als symmetrisch vorausgesetzten Ringes als zu einer Masse im Centro seiner Figur gesammelt, und sie durch einen unbeugsamen Stab mit dem Schwerpunkt der Unregelmäfsigkeit vereinigt betrachten. An dem vom Planeten entferntesten Ende des Stabes haben wir die Unregelmäfsigkeit angezogen von dem Planet, während die an dem anderen Ende befindliche Masse des Ringes wirklich abgestofsen wird von dem Planeten; und diefs ist offenbar ein instabiles Gleichgewicht. Es ist der Fall eines Mannes der mit an die Füfse gebundenen Blasen, aufrecht im Wasser zu stehen sucht. Ist der Hauptplanet zwischen dem Schwerpunkt und dem Mittelpunkt der Figur, so läfst

sich durch eine einfache Rechnung zeigen, dafs die Lage nicht minder eine instabile ist.

Die Betrachtung der vielen Unregelmäfsigkeiten wird vereinfacht durch die Betrachtung, dafs sie, wenn sie einander nahe sind, sich als combinirt in deren Schwerpunkt denken lassen, und, wenn sie sich auf entgegengesetzten Stücken des Ringes befinden in ihrer Wirkung einander aufzuheben (*to negative*) suchen. In jedem Falle ist das Resultat im Wesentlichen dasselbe, — dafs sie den Ring nicht permanent halten, dafs ein starrer Ring bald zerstört seyn würde, und dafs also der Ring des Saturns flüssig seyn mufs. Er besteht, kurz gesagt, aus einem oder mehreren Strömen einer Flüssigkeit, die etwas dichter ist als Wasser.

2. Die kühne und sinnreiche Theorie, die Hr. Bond zur Beseitigung der Widersprüche der Beobachtung aufgestellt, indem er eine veränderliche Beschaffenheit des Ringes, ein öfteres Entstehen von Abtheilungen und nachheriges Verschwinden derselben annimmt, scheint durch seine eigenen einfachen und neuen Rechnungen deutlich dargethan zu seyn. Allein eine tiefere Anwendung der hydronamischen Principien erläutert das Phänomen und führt zu bestimmteren Ansichten der Wirkungsweise. Die aufserordentliche Dünne des Ringes erleichtert die Untersuchung. Ich habe die Flüssigkeit als von gleichmäfsiger Dichte vorausgesetzt, welche Hypothese fast eine nothwendige Folge der Dünne zu seyn scheint, denn es läfst sich kaum begreifen, dafs eine elastische Flüssigkeit, wie ein Gas, sich bei so geringen Dimensionen in einem so comprimirten Zustande halten würde.

Wird irgendwo von der oberen zur unteren Fläche des Ringes ein kleiner prismatischer Kanal parallel der Rotationsaxe gezogen, so kann der Druck der darin enthaltenen Flüssigkeit auf einen Punkt in der Mitte berechnet werden aus Daten, die Bessel für die Masse und Struve für die Breite und den Durchmesser gegeben hat. Dann kann

die Länge des auf einen Radius vom Centro der Figur aus gezogenen Kanals, welcher, nach Berücksichtigung der Centrifugalbewegung, denselben Druck auf denselben inneren Punkt ausübt, berechnet werden und folglich auch die Breite eines jeden einzelnen Ringes. Diese Breite ergiebt sich als fast unabhängig von dem höchst unsicheren Element der Dicke, so dafs es möglich ist, annähernd die Zahl der Ringe zu bestimmen, welche zusammen im normalen Zustand vorhanden sind; eine erste Annäherung hat mir *zwanzig* für diese Zahl gegeben und ich betrachte sie als die Maximum-Gränze. Die Breite der einzelnen Ringe ist bis zu einem gewissen Grade analog der Gröfse der Wassertropfen aus einer Flasche; und so wie man diese Tropfen an einer gewissen Gänze plötzlich von der Flüssigkeit darüber sich abreifsen sieht, so wird auch die Zertheilung des Saturnringes, bei Annäherung der Flüssigkeit an den Ruhezustand, welcher für das Phänomen nothwendig ist, mit einem schnellen und plötzlichen Zerfallen an den geeigneten Abständen erfolgen.

3. Als ich es unternahm, die Umstände der Stabilität des flüssigen Ringes zu erforschen, ward ich überrascht zu finden, dafs, selbst in diesem Fall, die Bewegung des Schwerpunktes nicht vom Hauptplaneten beherrcht (*controlled*) wird. Die Anziehung des Planeten hindert die einzelnen Theile am Fortfliegen und hält sie in der Ringform, hat aber keinen Einflufs auf ihre Bewegung als eine Masse; so dafs in der directen Wirkung des Saturns nichts vorhanden ist, was den Ring verhinderte sich in seiner Ebene, in irgend einer Richtung und zu irgend einem Abstand, fortzubewegen, bis zuletzt der Ring mit der Oberfläche des Planeten zusammenstofsen und zerstört werden würde.

Welche Gestalt der Ring auch haben möge, so mufs doch die Geschwindigkeit seiner Ströme geringer seyn an den von dem Planeten entfernteren Punkten. An diesen Punkten mufs also eine Anhäufung der Flüssigkeit stattfinden, und eine genaue Rechnung zeigt, dafs der Be-

trag der Anhäufung den gröfseren Abstand genau compensirt, so dafs die Anziehung des Ringes auf den Hauptplaneten dieselbe seyn mufs in jeder Richtung. Bei Anstellung dieser Berechnung ist zu bemerken, dafs die Anhäufung der Flüssigkeit umgekehrt proportional ist der Geschwindigkeit, und dafs die Geschwindigkeit eine solche seyn mufs, dafs dem Princip der Conservation der Flächenräume genügt wird, sonst aber die Figur des Ringes vernachläfsigt werden kann.

4. Die Kraft welche den Schwerpunkt des Saturnringes hält, ist nicht in dem Planeten selbst, sondern in dessen Satelliten zu suchen. Die Satelliten stören den Ring fortwährend, und doch halten sie ihn gerade durch den Act der Störung. Die Möglichkeit einer solchen Wirkung ist nicht dem Scharfsinn des jüngeren Herschel entgangen, welcher in seinen *Outlines of Astronomy* darauf anspielt. Allein indem er sie mit dem ungewissen Balanciren eines langen Pols vergleicht, hat er die Sache verfehlt; während er andererseits zu weit geht, wenn er annimmt, sie sey fähig einen starren Ring gegen die zerstörende Einwirkung des Planeten zu schützen. Es ist, obwohl eine schwache, doch keine negative Wirkung, und das Positive derselben läfst sich auf verschiedene Weise darthun.

Zunächst läfst sich jeder Theil des Ringes als einen Satelliten betrachten, welchen die übrigen Satelliten in gewöhnlicher Weise stören. So wird der mittlere Abstand vom Saturn nicht im Geringsten verändert, und die Störung der Eccentricität kann nur gewisse bestimmte Gränzen erreichen, nach deren Erreichung sie abnehmen mufs. In Bezug auf eine zu- oder abnehmende Eccentricität sind die verschiedenen Theilchen in verschiedenen Umständen, was sich durch den gegenseitigen Druck zu einem Mittelzustand ausgleicht, der wiederum seine eigenen Perioden von Zu- oder Abnahme hat.

Zweitens beschreibt der Saturn, in Folge der Anziehung seiner Satelliten, eine Bahn um den gemeinschaftlichen Schwerpunkt des Systems. Jedes materielle Theilchen,

welches mit der ursprünglichen Geschwindigkeit in das Centrum des Saturns verlegt wäre, würde dieselbe Bahn zu beschreiben suchen. Allein der Schwerpunkt des Ringes fällt in seiner Lage mit dem des Saturns zusammen, so dafs auch er dieselbe Bahn zu beschreiben suchen mufs, d. h. die Wirkung der Satelliten strebt die Coïncidenz dieser beiden Schwerpunkte zu erhalten. Abgesehen ist jedoch dabei von der Thatsache, dafs der Satellit den Ring nicht genau so anzieht, wie wenn alle seine Masse in seinem Schwerpunkt vereinigt wäre. Allein die daraus entspringende Abweichung kann bei der mittleren Bewegung vernachlässigt, und in die Klasse der periodischen Störungen versetzt werden. Es ist auch zu bemerken, dafs die hieraus entstehende Ungleichheit der Wirkung vermindert wird durch die vergröfserte Geschwindigkeit in dem Strom des Ringes an der dem Satelliten nächsten Stelle und durch die daraus folgende Anhäufung der Flüssigkeit an den entfernteren Stellen.

5. Es folgt dann, dafs kein Planet einen Ring haben kann, sobald er nicht umgeben ist von einer hinreichenden Anzahl gehörig angeordneter Satelliten. Der Saturn scheint der einzige Planet zu seyn, welcher zu dieser Kategorie gehört, und er ist folglich der einzige, welcher einen Ring halten kann. Unsere Sonne scheint ihre Satelliten nicht in gehöriger Anordnung zu besitzen, um einen Ring tragen zu können. Und der einzige Theil unseres Planetensystems, wo mit Grund ein solches Phänomen zu vermuthen gewesen wäre, ist gerade innerhalb der mächtigen Massen des *Jupiters* und *Saturns*. Allein, wenn in diesem Theil des Systems ein Ring vorhanden war, so mufste er solch aufserordentlichen Störungen unterworfen seyn, dafs er im Laufe der Zeit gegen den nächsten der unteren Planeten, gegen Mars, vibrirt hätte, und auf diese Weise in Asteroïde zerschellt wäre. Die Bahnen der unter solchen Umständen gebildeten Planeten hätten durch eine grofse Eccentricität charakterisirt seyn müssen.

6. Doch gesetzt, die Sonne wäre aus irgend einer Ursache zu einer gewissen Zeit umgeben gewesen mit einem in Leichtigkeit dem Zodiakallicht vergleichbaren Ring, und angenommen, um den Einfluſs der Planeten auszuschlieſsen, die Ebene des Ringes habe eine starke Neigung gegen die Ekliptik gehabt. Das Resultat wäre gewesen: daſs der Schwerpunkt des Ringes begonnen hätte sich in der einen oder anderen Richtung zu bewegen, und darin fortgefahren hätte, bis er an der Oberfläche der Sonne zerborsten wäre. Allein während dieser Bewegung und in Folge der Sonnenwirkung würde die Materie des Ringes sich an den entferntesten Punkten angehäuft haben, so daſs es, wäre die Sonne ein bloſser Punkt, hätte geschehen können, daſs der ganze Ring, genau im Augenblick des erwarteten Zusammenstoſses, von dem Berührungspunkt zurückgewichen wäre. Das Experiment des Tantalus würde in groſsartigem Maaſsstabe ausgeführt, und der Ring instantan zu einem Kometen in seinem Aphel umgewandelt worden seyn.

7. Wäre indeſs der Ring eine groſse Gasmasse von kreisrunder Gestalt, so könnte die Condensation, welche am Punkte des Aphels einträte, leicht zu einer chemischen Action führen. Es könnte ein Niederschlag enstehen, und die nothwendige Folge davon wäre: eine fortwährend beschleunigte Anhäufung an diesem Punkt, die mit der Bildung eines Planeten endigte. Unter dieser Modification ist die Nebular-Hypothese möglicherweise frei von den Einwürfen, die man mit Recht gegen sie erhoben hat.

XIX. *Notizen.*

---

1. Hr. Lion, zu Beaune, hat bei der letzten Sonnenfinsterniſs (am 28. Juli d. J.) die Frage zu beantworten gesucht, ob ein solches Ereigniſs auf den Erdmagnetismus

einwirke. Er beobachtete daher die Schwingungen einer Declinationsnadel, die er durch einen Stahlstab jedesmal um 60° ablenkte, sowohl während der Finsternifs, als vor- und nachher, wo sie den Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Vor- und nachher machte sie genau 32 Schwingungen in der Minute; während derselben gab sie folgende Resultate

No. der Beobachtung.	Phase der Finsternifs.	Schwingungen in 1 Minute.
1	Erstes Viertel	32,0
2	Zweites »	32,5
3		32,5
4	Drittes »	33,0
5		33,0
6	Viertes »	32,5
7		32,0.

Am anderen und dritten Tage hernach, zu derselben Stunde, war die Anzahl der Schwingungen wieder 32. — Auch überzeugte er sich durch spätere Versuche, dafs das Resultat nicht durch die im Sonnenschein von der Nadel erlangte Temperatur hervorgebracht ward; denn die Nadel machte sowohl Mittags bei directer Bestrahlung, bei 32° R., als um Mitternacht bei 16° R. ihre gewöhnlichen 32 Schwingungen. (*Compt. rend. T. XXXIII. p.* 202.)

2. Zufolge einer Mittheilung des Hrn. Becquerel an die Pariser Academie, ist Hr. Kind, Derselbe, dem man die Anlage des Artesischen Brunnens zu Mondorf verdankt, (Ann. Bd. 67 S. 144) in diesem Augenblicke beschäftigt, zu Stiring, bei Forbach, ein Bohrloch (wenn man's so nennen darf) nieder zu treiben, das einen Durchmesser von nicht weniger als 4,50 Meter (13,85 par. Fufs) besitzt! (Ib. T. XXXII. p. 885.)

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

1851. ANNALEN *№*. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXXIV.

I. *Beiträge zur näheren Kenntnifs des polymeren Isomorphismus; von Th. Scheerer.*

I. Ueber die Zusammensetzung der Talke und verwandter Mineralien.

Eine Lehre wie die vom polymeren Isomorphismus, welche so tief in die Gebiete der Chemie und Mineralogie eindringt, und auch das der Geologie in einem wichtigen Punkte — dem der Granitbildung — berührt [1]) bedarf unläugbar der sorgfältigsten Prüfung, um als eine relativ feststehende, d. h. als eine auf dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse für wahr zu haltende Lehre gelten zu können. Von dieser Ueberzeugung durchdrungen, glaubte ich mich nicht mit den Thatsachen begnügen zu dürfen, von welchen jene Theorie hervorgerufen und bis zu einem gewissen Grade der Wahrscheinlichkeit erhoben wurde [2]). Ich habe diefs bereits früher mehrfach an-

1) *Bull. de la Soc. géol*, 2ᵉ *sér.*, *T. IV*, *p.* 468. *Discussion sur la nature plutonique du granite et des silicates cristallins qui s'y rallient.* — Ferner ebendaselbst, *T. VI*, *p.* 644 und in einem der neuesten Hefte.

2) Diese Ann. Bd. LXVIII, S. 319. Ueber eine eigenthümliche Art der Isomorphie, welche eine ausgedehnte Rolle im Mineralreiche spielt. — Ebend. S. 376. Chemische Constitution der wasserhaltigen Magnesia-Carbonate in Bezug auf polymere Isomorphie. — Ebend. S. 381. Bemerkungen über das Hydrat des kohlensauren Kalkes. — Ebend. Bd. LXIX, S. 535. Ueber das Atomgewicht der Talkerde nebst Beobachtungen über die polymere Isomorphie. — Ebendas. Bd. LXX, S. 407. Nachtrag zur Bestimmung des Atomgewichts der Talkerde. — Ebend. S. 411. Fortsetzung der Untersuchungen über das Auftreten des basischen Wassers im Mineralreiche. — Ebend. S. 545. Ueber die chemische Constitution der Augite, Amphibole und verwandter Mineralien. — Ebend. Bd. LXXI, S. 285. Ueber den Neolith, ein Mineral jüngster Bildung. —

gedeutet, besonders aber in einem Aufsatze ausgesprochen [1]), welcher überhaupt die richtige Auffassung der gegenwärtigen Abhandlung vorbereiten sollte. In dieser Abhandlung bringe ich die Resultate vierjähriger Arbeiten, in denen mich, während eines beträchtlichen Theiles dieser Zeit, mein Laboratorium-Assistent Hr. Robert Richter getreulich unterstützt hat. Auch mein unvergeſslicher Freund Marchand hatte mir seine thätige Beihülfe an diesen Untersuchungen zugesagt, als ihm bald darauf, der Wissenschaft und seinen Freunden zum schmerzlichsten Verluste, der Tod ein Ziel seiner irdischen Wirksamkeit setzte.

Zu groſsem Danke bin ich mehreren Freunden und Gönnern verpflichtet, welche das Material für meine Untersuchungen mit so manchen interessanten Beiträgen vermehrten; in welcher Beziehung ich besonders der HH. Prof. Breithaupt, Sr. Durchl. Prinz August von Carolath-Schönaich, Prof. Germar, Dr. Krutzsch, Prof. G. Rose und Oberbergamts-Referendarius Websky zu gedenken habe.

Von den bis jetzt mit Wahrscheinlichkeit ermittelten Gesetzen des polymeren Isomorphismus sind es besonders die beiden Hauptgesetze:

Ebend. S. 445. Uebersicht der Formeln sämmtlicher bisher näher untersuchter Mineralien, bei deren chemischer Constitution die polymere Isomorphie eine Rolle spielt. — Ebend. Bd. LXXIII, S. 115. Ueber einige Punkte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, welche von den HH. Naumann, Haidinger, Blum und Rammelsberg in Frage gestellt worden sind. — v. Leonhard in Bronn's Jahrbuch 1846, S. 798. Beschreibung der Fundstätten des Aspasiolith und Cordierit in der Umgegend von Krageröe. — v. Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterbuch der Chemie, unter den Artikeln: Isomorphismus und polymerer Isomorphismus. (Auch als besondere Brochüre bei Vieweg erschienen). — Erdmann's Journ. Bd. 50, S. 385. Ueber das Aequivalent des Magnesiums. — Ebend. Bd. 53, S. 129. Einige Bemerkungen über Hrn. Prof. Kühn's Beurtheilung des polymeren Isomorphismus.

1) Erdmann's Journ. Bd. 50, S. 449. Einige allgemeine Bemerkungen über den polymeren Isomorphismus.

1) dafs 1 Atom $\dot{Mg}$ durch 3 Atome $\dot{\text{H}\!\!\!-}$ = ($\dot{\text{H}\!\!\!-}$), und

2) dafs 2 Atome $\dddot{Si}$ durch 3 Atome $\dddot{\text{A}\!\!\!-\text{l}}$ = [$\dddot{\text{A}\!\!\!-\text{l}}$] ersetzt werden können,

für deren Thatsächlichkeit ich hier fernere Belege beibringen werde. Diese Belege sind zweierlei Art[1]) nämlich 1) solche, welche die gedachte Isomorphie direct, d. h. durch gleiche Krystallform der betreffenden Mineralien beweisen, und 2) andere, welche durch stöchiometrische Verhältnisse auf dieselbe schliefsen lassen.

Die directe Nachweisung einer Isomorphie läfst sich natürlich nur bei Verbindungen bewerkstelligen, welche in scharf ausgebildeten Krystallen vorkommen; indirect kann eine solche Nachweisung jedoch auch bei weniger deutlich krystallisirten, ja selbst bei derben und formlosen Körpern stattfinden, Wenn nämlich in einer Verbindung zwei Basen $\dot{R}$ und $\dot{R}'$ in *keinem einfachen* stöchiometrischen Verhältnisse zu einander stehen, also die Bildung keiner Formel zulassen; letzteres aber dadurch gelingt, dafs man beide Basen (wie zwei isomorphe) zusammenfafst, so wird ihre Isomorphie eine wahrscheinliche. Diese Wahrscheinlichkeit wird zur Gewifsheit, wenn das stöchiometrische Gewichts-Verhältnifs von $\dot{R}$ zu $\dot{R}'$ *weder ein einfaches, noch ein constantes* ist, in allen Fällen aber durch die gedachte Zusammenfassung zur gleichen chemischen Formel führt. So läfst sich z. B. die Isomorphie von $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$ und $\dot{Ca}$ aus der chemischen Zusammensetzung derber Granatstücke eben so gut beweisen, wie aus der von Granatkrystallen. Die analytische Untersuchung verschiedener solcher Stücke wird nämlich zeigen, dafs darin $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$ und $\dot{Ca}$ in sehr variablen relativen Gewichts-Verhältnissen auftreten, wodurch sich die Bildung einer Formel, in welcher *jede* dieser eine selbstständige und constante Rolle spielt, als unmöglich herausstellt; dafs eine

1) v. Liebig, Wöhler und Poggendorff's Handwörterb. d. Chem. Bd. 4. (Isomorphismus und polymerer Isomorphismus, S. 35 und S. 42.)

solche Formel aber resultirt, sobald $\dot{\mathrm{Mg}}$, $\dot{\mathrm{Fe}}$, $\dot{\mathrm{Mn}}$ und $\dot{\mathrm{Ca}}$, als isomorphe Bestandtheile, zu *einem* Formelgliede vereinigt werden. Auf ähnlichem stöchiometrischen Wege, wie uns derselbe zur Erkennung eines wirklichen *Isomorphismus* führt, sind wir auch im Stande einen annähernden Isomorphismus d. h. *Homöomorphismus* zu erkennen. Dafs es sich in unserem Falle — wenigstens zum Theil — um letzteren handelt, habe ich schon mehrmals ausgesprochen.

Aus dem Gesagten ist es einleuchtend, dafs, zur Prüfung der gedachten Gesetze auf ihre Richtigkeit, die genaue Ermittelung der chemischen Zusammensetzung einer gröfseren Anzahl von Magnesia-Hydrosilikaten als erste und wesentlichste Bedingung gelten mufs. Diese Ermittelung setzt wiederum zweierlei voraus, nämlich 1) eine möglichst fehlerfreie Methode zur Analyse jener Verbindungen, und 2) die genaue Kenntnifs der Atomgewichte der als Hauptbestandtheile dieser Verbindungen auftretenden Substanzen. Was die Atomgewichte betrifft, so haben Marchand und ich einen wesentlichen Mangel in dieser Hinsicht zu beseitigen gesucht, indem wir das Aequivalent des Magnesiums einer wiederholten Bestimmung unterwarfen. Die analytische Methode, wie sie bis dahin bei Verbindungen dieser Art angewendet worden ist, bedurfte einer strengen Prüfung. Sie war, wie ich mich durch vielfache Versuche überzeugt habe, mit mancherlei Fehlerquellen behaftet, deren möglichste Vermeidung ich zu einem besonderen Gegenstande meiner Aufmerksamkeit gemacht habe.

Ich werde nun in dem Folgenden die durch meine Untersuchungen der Talke und talkartigen Mineralien gewonnenen Resultate in vier Abschnitten darlegen, nämlich: *A.* Analytische Methode; *B.* Analytische und stöchiometrische Resultate; *C.* Rückblick auf die stöchiometrischen Resultate; und *D.* Morphologische Verhältnisse.

A. Analytische Methode.

1. *Bestimmung des Wassers.* Die quantitative Bestimmung des in den Magnesia-Hydrosilikaten enthaltenen *che-*

misch gebundenen Wassers ist, so leicht sie auf den ersten Blick erscheinen mag, mitunter eine sehr schwierige Aufgabe, welche früher oftmals äufserst mangelhaft gelöst worden ist. Hauptsächlich kommt es hierbei auf zweierlei an: 1) die betreffende Mineralsubstanz von jeder Spur *hygroskopischer* Feuchtigkeit zu befreien, ohne dafs dabei chemisch gebundenes Wasser weggeht; und 2) dieselbe alsdann so stark und anhaltend zu erhitzen, dafs das *chemisch gebundene* Wasser vollständig ausgetrieben wird.

Was den *ersten* dieser beiden Punkte betrifft, so können einige Magnesia-Hydrosilikate, wie z. B. die krystallisirten Talke, die Specksteine, Nephrite u. s. w. sehr leicht und sicher von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit werden, von welcher sie in der Regel nur Bruchtheile eines Procents enthalten. Man braucht bei diesen Mineralien durchaus nicht zu befürchten, durch das Trocknen vielleicht auch einen geringen Theil ihres chemisch gebundenen Wassers zu entfernen; denn letzteres wird von ihnen mit aufserordentlicher Kraft zurückgehalten. Man kann dieselben fast alle bis zur dunklen Rothgluth erhitzen, ohne dafs sie eine Spur ihres chemischen Wassergehaltes fahren lassen. Folgende Beispiele, aus einer gröfseren Anzahl von Versuchen entnommen, werden diefs darthun.

Talk von Röraas in Norwegen; 5,04 Proc. chem. geb. Wasser enthaltend. Eine Quantität des Minerals in kleinen Stücken wog

nach 1 stündigem Trocknen im Wasserbade	2,403 Grm.
nach 10 Minuten Glühen über der Berzelius-Lampe	2,402 »

Talk von Fahlun; 6,07 Proc. chem. geb. Wasser.

Das ungetrocknete Mineral in kleinen Stücken wog	2,458 Grm.
nach dem Trocknen im Wasserbade . .	2,454 »
nach 10 Minuten Glühen über der Berzelius-Lampe	2,438 »

Grofsblättriger Talk aus Tyrol; 4,73 chem. geb. Wasser.

Das ungetrocknete, ziemlich fein geriebene Mineral wog	3,277 Grm.

nach dem Trocknen im Wasserbade . . 3,271 Grm.
nach 1 stündigem dunklem Rothglühen . . 3,269 »

Talk von Yttre-Sogn in Bergens-Stift, Norwegen; 4,93 Proc. chem. geb. Wasser. Das feingeriebene Mineral wog
nach dem Trocknen bei 200° C. . . . 3,3295 Grm.
nach ½ stündigem lichtem Rothglühen . . 3,3290 »

Strahliger Talk vom St. Gotthardt; 3,21 Proc. chem. geb. Wasser;
nach dem Trocknen bei 200° C. . . . . 3,4270 Grm.
nach ¾ stündigem dunklem Rothglühen . 3,4265 »

Talk von Glocknitz bei Wien; 4,70 Proc. chem. geb. Wasser. Eine Quantität desselben, in fein gepulvertem Zustande wog . . . . 2,779 Grm.
nach 1 stündigem Trocknen bei 300° C. . 2,776 »
nach 20 Minuten dunklem Rothglühen . . 2,776 »
nach 20 Minuten lichtem Rothglühen . . 2,775 »

Talk von Mautern in Steyermark; 4,81 Proc. chem. geb. Wasser. Das fein gepulverte Mineral wog 2,937 Grm.
nach dem Trocknen bei 200° C. . . . . 2,931 »
nach 50 Minuten Rothglühen . . . . . 2,928 »

Speckstein von Wunsiedel; 4,83 Proc. chem. geb. Wasser;
nach dem Trocknen bei 100°, 200° u. 300° C. 2,9935 Grm.
nach ½ stündigem dunklem Rothglühen . . 2,9935 »

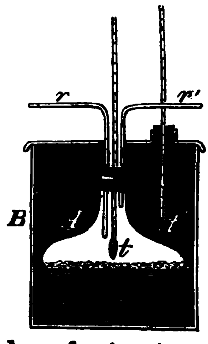
Agalmatolith aus China; 4,89 Proc. chem. geb. Wasser;
nach dem Trocknen bei 200° C. . . . . 4,2375 Grm.
nach 1 stünd. dunklem Rothglühen . . . 4,2370 »

Talkartiges Mineral (mit Pyrallolith) aus Schweden; 4,75 Proc. chem. geb. Wasser;
nach dem Trocknen bei 300° C. . . . . 2,692 Grm.
nach ½ stünd. Rothglühen . . . . . . 2,692 »

Asbestartiger Talk vom St. Gotthardt; 2,84 Proc. chem. geb. Wasser;
nach dem Trocknen bei 200° C. . . . . 3,427 Grm.
nach ¾ stünd. dunklem Rothglühen . . . 3,4265 »

Ganz anders wie mit den genannten Mineralien verhält es sich mit den Meerschaumen. Diese enthalten, wegen

ihrer grofsen Porosität, eine sehr beträchtliche Menge hygroskopisches Wasser, und verlieren ihr chemisch gebundenes äufserst leicht. Man hat daher grofse Vorsicht beim Trocknen derselben anzuwenden. Nach vielen vergeblichen Versuchen, welche ich und Hr. Richter in dieser Beziehung anstellten, schlugen wir folgenden Weg ein. Das fein geriebene Mineral wurde in eine Kolbenflasche *A*, gebracht, welche mit einem flachen dünnen Boden und einem weiten Halse versehen war. Letzterer wurde durch einen Kork verschlossen, der in drei Durchbohrungen ein Thermometer *t*, eine bis fast auf den Boden reichende Glasröhre *r* und eine nur bis in den Hals reichende Glasröhre *r'* enthielt. Diese Vorrichtung wurde in einen Luft-Trockenapparat *B* gebracht, in dessen Deckel sich ein zweites Thermometer *t'* eingelassen befand. Die Röhre *r* setzten wir darauf mit einem Apparate in Verbindung, welcher einen vollkommen wasser- und kohlensäurefreien Luftstrom [1]) ausströmen liefs, der sich in die Flasche ergofs und durch die Röhre *r'* wieder aus derselben entwich. Die tarirte Flasche und das in derselben befindliche abgewogene Mineral wurden einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt, und von Zeit zu Zeit gewogen, wobei die Flasche durch einen tarirten, mit Stanniol umwickelten und bis dahin über Schwefelsäure aufbewahrten Kork verschlossen wurde. Die folgende Tabelle giebt beispielsweise die Resultate einer solchen Versuchsreihe.



1) Dieser Luftstrom kam aus einem Gasometer, und wurde durch einen Liebig'schen Kaliapparat, dann durch Barytsolution, durch Schwefelsäure und drei Chlorcalciumröhren geleitet.

Zeiten, während welcher getrocknet und nach welchen gewogen wurde.	Stand des äufseren Thermometers t' während dieser Zeiten.	Stand des inneren Thermometers t während dieser Zeiten.	Gesammtgewicht des Kolbens, Korkes und Minerals.	Entwichenes hygroskopisches Wasser.
3 Stunden	50° — 54° C.	49° — 52° C.	41,577 Grm.	11,19 Proc.
2½ »	52 — 57	51 — 56	41,541	12,37
2 »	51 — 55	50 — 53	41,521	13,00
4 »	50 — 52	50 — 52	41,504	13,54
3 »	50 — 53	50 — 52	41,491	13,96
1½ »	50 — 53	50 — 52	41,491	13,96
3 »	50 — 53	50 — 52	41,491	13,96
3 »	61 — 65	60 — 64	41,477	14,40
3 »	61 — 63	60 — 63	41,477	14,40
2 »	70 — 74	70 — 73	41,470	14,62
2 »	70 — 74	70 — 73	41,470	14,62
2 »	81°	81°	41,466	14,74
3 »	81 — 83	82	41,466	14,74
2 »	93°	93	41,466	14,74
3 »	93	93	41,466	14,74
3 »	100	99	41,466	14,74

Da sich also bei den letzten fünf Versuchen, während eines 13stündigen Trocknens bei einer allmälig von 80° — 99° C. gesteigerten Temperatur, nicht die geringste Gewichtsabnahme gezeigt hatte, so wurde der Meerschaum für getrocknet angesehen und zur weiteren Untersuchung verwendet. Völlig bis auf 100° C. oder gar etwas darüber darf man die Erhitzung nicht steigern, denn alsdann tritt *plötzlich* wieder eine *gröfsere Gewichtsabnahme* ein, welche ungefähr 2 Proc. beträgt und bei jeder höheren Temperatur noch mehr zunimmt. Dafs sowohl schon bei 50° — 52° C., bei 60° — 64° C. und bei 70° — 75° C. ein constanter Gewichtsverlust erreicht wurde, kann natürlich auf keine vollkommene Austrockung hindeuten, sondern zeigt nur, dafs eine bis zu einem gewissen Grade erwärmte trocknete Luft den Meerschaum blofs bis zu einem gewissen Grade auszutrocknen vermag. Als Trockenheitsgränze darf nur diejenige Temperatur betrachtet werden, über welche hinaus die Erhitzung nicht gesteigert werden kann, ohne plötzlich einen gröfseren Gewichtsverlust zu veranlassen.

Den *zweiten* Punkt — die vollständige Austreibung

des Wassers durch Glühen — anlangend, so bietet derselbe ebenfalls eigenthümliche Schwierigkeiten dar. Mehrere der hier in Betracht kommenden Mineralien, besonders die Talke, Specksteine, Nephrite u. s. w. müssen einer sehr anhaltenden und hohen Temperatur ausgesetzt werden, um ihren Wassergehalt vollständig einzubüfsen. Auch zur Bestätigung dieser Thatsache erlaube ich mir einige Beispiele auszuheben.

Talk von Röraas in Norwegen. Das ungetrocknete Mineral in kleinen Stücken wog . . . . 3,365 Grm.
nach dem Trocknen im Wasserbade . . 3,361 »
nach 15 Min. Gelbglühen [1]) . . . . . . 3,266 »
» 10 » desgl. . . . . 3,247 »
» 10 » desgl. . . . . 3,234 »
» 10 » desgl. . . . . 3,224 »
» 15 » desgl. . . . . 3,217 »
» 10 » desgl. . . . . 3,214 »
Der gesammte Glühverlust beträgt also . 4,37 Proc.
Glühverlust nach 1stünd. Weifsglühen . 5,04 »

Talk von Fahlun. Das ungetrocknete Mineral in Stücken wog . . . . 2,458 Grm.
nach dem Trocknen im Wasserbade . . 2,454 »
nach 10 Min. Rothglühen . . . . 2,438 »
» 10 » Gelbglühen . . . . 2,406 »
» 10 » desgl. . . . . 2,396 »
» 10 » desgl. . . . . 2,396 »
Gesammter Glühverlust . . . . 2,36 Proc.
Glühverlust nach 1stünd. Weifsglühen . . 6,195 »
Desgleichen bei einem zweiten Versuche . 6,200 »

Grofsblättriger Talk aus Tyrol. Das ungetrocknete, ziemlich fein geriebene Mineral wog . . . . 3,277 Grm.
nach dem Trocknen im Wasserbade . . 3,271 »
» 1stünd. dunklem Rothglühen . . . 3,269 »

1) Die Gelbgluth wurde stets mittelst der Plattner'schen Spinne, die Rothgluth mittelst einer (Berzelius'schen) Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und die Weifsgluth in einem Sefström'schen Gebläseofen hervorgebracht.

nach 1stünd. lichtem Rothglühen . . . . 3,160 Grm.
» 15 Min. Gelbglühen . . . . 3,121 »
» 1stünd. Gelbglühen . . . . 3,1205 »
Gesammter Glühverlust . . . . 4,59 Proc.

Talk von Yttre-Sogn in Norwegen. Das getrocknete Mineral in Stücken wog . . . . 2,603 Grm.
nach $\frac{1}{2}$stünd. Rothglühen . . . . 2,519 »
» 5 Min. Gelbglühen . . . . 2,485 »
» 15 » desgl. . . . . 2,485 »
» 15 » desgl. . . . . 2,484 »
Gesammter Glühverlust . . . . 4,57 Proc.
Glühverlust nach 1stünd. Gelbglühen . . 4,93 »
Glühverlust nach 1stünd. Weifsglühen . . 4,94 »

Talk von Glocknitz bei Wien. Das getrocknete Mineral wog . . . . 2,776 Grm.
nach 20 Min. dunklem Rothglühen . . . 2,776 »
» 20 » lichtem Rothglühen . . . 2,775 »
» 20 » Orangeglühen [1]) . . . . 2,757 »
» 20 » desgl. . . . . 2,730 »
» 30 » Gelbglühen . . . . 2,646 »

Talk von Rauberg in Norwegen. Das ungetrocknete Mineral in kleinen Stücken wog . . . . 4,155 Grm.
nach dem Trocknen im Wasserbade . . 4,149 »
» 10 Min. Gelbglühen . . . . 4,004 »
» 5 » desgl. . . . . 3,981 »
» 5 » desgl. . . . . 3,967 »
» 5 » desgl. . . . . 3,957 »
» 10 » desgl. . . . . 3,952 »
» 5 » desgl. . . . . 3,951 »
» 5 » desgl. . . . . 3,951 »
Gesammter Glühverlust . . . . 4,77 Proc.
Glühverlust nach 1stünd. Weifsglühen . . 5,13 »
Desgleichen bei einem zweiten Versuche . 5,17 »

Talk vom Greiner in Tyrol. Ungetrocknet in kleinen Stücken wog das Mineral . . . . . . 3,053 Grm.
nach dem Trocknen im Wasserbade . : . 3,051 »

1) Stärkste Hitze einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge.

nach 20 Min. Gelbglühen . . . . 2,981 Grm.
» 10 » desgl. . . . . 2,965 »
» 10 » desgl. . . . . 2,952 »
» 15 » desgl. . . . . 2,936 »
» 10 » desgl. . . . . 2,934 »
» 10 » desgl. . . . . 2,934 »
Gesammter Glühverlust . . . . 3,83 Proc.
Glühverlust nach 1 stünd. Weifsglühen . . 4,88 »
Glühverlust nach 2 stünd. Weifsglühen . . 4,88 »

Talkartiges Mineral (mit Pyrallolith) aus Schweden. Das bei 200° C. getrocknete Mineral wog . . 2,692 Grm.
nach ½ stünd. Rothglühen . . . . 2,682 »
» 1½ stünd. desgl. . . . . 2,676 »
» 1½ stünd. desgl. . . . . 2,672 »
» ¾ stünd. desgl. . . . . 2,6715 »
Gesammter Glühverlust . . . . 0,76 Proc.
Glühverlust nach 1 stünd. Gelbglühen . . 4,56 »
Desgleichen bei einem zweiten Versuche . 4,57 »

Als Hauptresultat sämmtlicher hier angeführter, so wie vieler anderer von mir angestellter ähnlicher Versuche ergiebt sich: *dafs das chemisch gebundene Wasser der Talke, Specksteine, Nephrite und verwandter Mineralien erst bei einer zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur zu entweichen anfängt, und erst durch Gelbglühhitze — eine höhere Temperatur als sich durch eine gewöhnliche Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erreichen läfst — vollständig ausgetrieben wird*; *dafs dagegen das Entweichen des chemisch gebundenen Wassers der Meerschaume schon bei Kochhitze eintritt, und einer weniger starken Glühhitze zu seiner vollständigen Austreibung bedarf.*

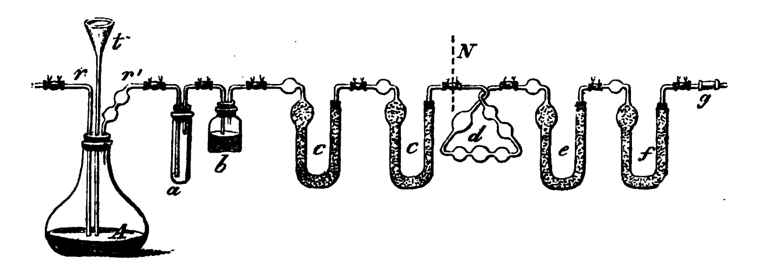
Der Glühverlust, d. h. die Gewichts-Differenz zwischen dem getrockneten und dem geglühten Mineral, entspricht natürlich keineswegs in allen Fällen dem wahren Wassergehalte. Um diesen zu ermitteln bedarf es noch folgender Correctionen.

Die *erste Correction* wird durch den *Eisengehalt* des betreffenden Minerals bedingt. Enthält ein Mineral Eisen-

oxydul, und man glüht es in einem doppelten Platintiegel (der wieder in einen Hessischen Tiegel eingesetzt ist) im Sefström'schen Ofen, so hat das Mineralpulver nach dem Glühen in der Regel dieselbe Farbe wie vor dem Glühen. Die in diesem Ofen durch die Verbrennung (der Holzkohlen oder Kohks) entwickelten Gase gestatten keine Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd. Glüht man ein solches Mineral dagegen in einem bedeckten Platintiegel über der Plattner'schen Spinne, so findet man nach beendigter Glühung, dafs es mehr oder weniger gelblich oder bräunlich geworden ist, indem sich ein Theil seines Eisenoxyduls höher oxydirt hat. Man mufs dasselbe darauf eine Zeit lang möglichst oxydirend (im nur halb bedeckten Tiegel und mit kleinerer Flamme) erhitzen, um das Eisenoxydul vollständig zu oxydiren. Bei der darauf folgenden Wägung fällt der durch den Glühverlust ermittelte Wassergehalt natürlich um so viel zu klein aus, als die Gewichts-Differenz zwischen der betreffenden Menge $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ und $\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ beträgt. Der Betrag dieser Differenz, welcher sich aus dem durch die Analyse gefundenen Eisengehalte des Minerals ergiebt, ist dem Glühverluste zuzulegen. Wie es sich hiermit verhält, wenn in dem Mineral $\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$, oder $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ und $\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ zugleich enthalten sind, ist leicht einzusehen. — Ich will nur noch bemerken, dafs das Glühen über der Plattner'schen Spinne, wenn man die nöthigen Vorsichtsmafsregeln damit verbindet, dem Glühen im Sefström'schen Ofen in mehr als einer Beziehung vorzuziehen ist, und — bei einem während $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde *anhaltend* fortgesetzten Gelbglühen — stets genau dieselben Resultate liefert wie letzteres.

Die *zweite Correction* ist davon abhängig, ob das Mineral, dessen Wassergehalt man mit gröfstmöglichster Schärfe zu bestimmen wünscht, aufser dem Wasser noch *andere flüchtige Bestandtheile* enthält. Hierbei ist für unseren Zweck besonders auf *Kohlensäure*, seltener auf *Fluor*, Rücksicht zu nehmen. In einigen der von mir analysirten Talke fand

ich sehr kleine Mengen — gewöhnlich nur Spuren — von Kohlensäure; in den Meerschaumen treten gröfsere, bis zu 2 Proc. steigende Quantitäten auf. Die Bestimmungs-Methode, welche hierbei angewendet wurde, war folgende. Ein aus einem Gasometer kommender Luftstrom ging durch einen Liebig'schen Kaliapparat und durch Barytwasser in eine gröfsere Kolbenflasche, auf deren Boden sich das abgewogene Mineralpulver befand, und durch deren Kork eine Ableitungsröhre für den Luftstrom geführt war. Diese Flasche stand mit folgendem Apparate in Verbindung.



A, die Kolbenflasche mit dem Mineral; *r*, die Röhre, durch welche die kohlensäurefreie Luft einströmte; *r'*, eine Röhre durch welche dieselbe wieder ausströmte; *a*, ein durch Wasser abgekühltes Gefäfs; *b*, ein Fläschchen mit Schwefelsäure; *c*, *c*, zwei Chlorcalciumröhren; *d*, ein mit Barytwasser gefüllter Liebig'scher Apparat; *e*, ein mit Kalistücken gefülltes Rohr; *f* und *g*, Chlorcalciumröhren. Das Chlorcalcium war zuvor mit salzsaurem Gas und darauf so lange in einem Luftstrom behandelt worden, bis diese Luft nicht mehr auf Silbersolution reagirte. Der Apparat wurde erst vollständig zusammengesetzt, als bei *N* eine ganz kohlensäurefreie Luft ausströmte. Darauf wurde durch die am untern Ende zur feinen Spitze ausgezogene Trichterröhre *t* eine Quantität ausgekochtes Wasser in die Kolbenflasche gegossen, bis zum Kochen erhitzt und dann Salzsäure hinzugefügt. In der Regel entstand hierdurch kein sehr deutliches Aufbrausen, sondern die entweichende Kohlensäure

gab sich nur durch Trübung der Barytsolution in *d* zu erkennen. Die Gewichtsmenge derselben wurde durch vorherige und nachherige — mit allen bekannten Vorsichtsmafsregeln verbundene — Wägung von *d*, *e*, *f* und *g* gefunden. Die beiden Chlorcalciumröhren *f* und *g* zeigten hierbei niemals eine Gewichtsveränderung. — Was einen Gehalt an Fluor betrifft, so gab sich ein solcher nur in sehr wenigen der hier in Betracht kommenden Mineralien zu erkennen, und zwar in so geringer Menge, dafs das Resultat der Analyse davon so gut wie gar nicht influirt wird.

Endlich kann man noch die Frage aufwerfen: ob denn der, unter Anwendung aller dieser Correctionen ermittelte Glühverlust wirklich auch als von Wasser, und *nur* vom Wasser herrührend zu betrachten sey? In dieser Beziehung kann ich anführen, dafs ich gröfsere Quantitäten mehrerer Talke und talkartiger Mineralien, sowie von Aspasiolith und Serpentin in einer Platinretorte (aus einem Platintiegel mit aufgelöthetem Deckel und einer an letzterem angelötheten Platinröhre bestehend) über der Plattner'schen Spinne erhitzt, und das Destillat aufgefangen habe, wobei sich nie etwas Anderes als Wasser — höchstens durch geringe Spuren von Ammoniak und einer brenzlichen Säure verunreinigt — zu erkennen gab.

2. *Bestimmung der Kieselerde.* Die durch Säuren nicht aufschliefsbaren Mineralen, zu denen die Mehrzahl der untersuchten Species gehört, wurden mit 3 bis $3\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen reinem, besonders kieselerdefreiem, kohlensaurem Natron im Platintiegel über der Spinne zusammengeschmolzen. Nach 20 Minuten langem Erhitzen gaben sie alle eine geschmolzene Masse, welche in einem Becherglase zuerst mit Wasser und dann mit allmälig hinzugefügter Salzsäure nebst etwas Salpetersäure behandelt wurde. Nach erfolgter Zersetzung, welche durch Zerdrücken der Klümpchen mittelst einer Art keulenförmiger, am untern dickern Ende plan geschliffener Glastäbe unterstüzt wurde, geschah das

Eindampfen zur Trockne im Wasserbade. Die darauf mit Salzsäure und, nach Verlauf mehrerer Stunden, mit Wasser befeuchtete, dann allmälig mit einer gröfseren Menge Wasser übergossene Masse wurde zu wiederholten Malen mit einem Glasstabe der gedachten Art durchrührt. Hatte sich auf diese Weise alle Kieselerde in weichen Flöckchen und Stäubchen abgeschieden, so wurde die Flüssigkeit bis zur vollkommenen Klärung in Ruhe gelassen, was selten unter mehreren Tagen, oft erst nach einer Woche beendet war. Es wurde jetzt die klare Solution aufs Filtrum gegossen, die Kieselerde aber möglichst im Glase zurückgehalten, um hier wiederholten Auswaschungen mit Wasser unterworfen zu werden, so dafs dieselbe zuletzt bereits fast ausgesüfst aufs Filtrum kam. Ein solches Auswaschen im Glase kürzt die Operation nicht allein bedeutend ab, sondern ist überhaupt nothwendig, um ein vollkommenes Aussüfsen zu ermöglichen. Als ausgesüfst wurde die Kieselerde betrachtet, wenn eine Probe des Waschwassers, mit Silbersolution versetzt, nicht allein keine Spur einer Trübung zeigte, sondern auch nach längerer Zeit keine röthlich violette Färbung annahm, wie sie durch sehr geringe Spuren von Salzsäure hervorgebracht wird. Das Abdampfen einiger Tropfen Waschwasser auf Platinblech führt zu keinem Resultate, da die auf dem Filtrum befindliche Kieselerde von reinem Wasser etwas gelöst wird. Die ausgewaschene Kieselerde wurde gewöhnlich um das Verstäuben zu vermeiden, in noch etwas feuchtem Zustande vom Filtrum in den Platintiegel gebracht und hier völlig getrocknet. Das Filtrum mit der noch zurückgebliebenen Kieselerde wurde für sich erhitzt und eingeäschert. Beim Glühen der getrockneten Kieselerde ist zu beachten, dafs dasselbe bei einer die Rothglühhitze beträchtlich übersteigenden Temperatur vorgenommen werden mufs. Geschieht nämlich das Erhitzen über einer gewöhnlichen Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, so bleibt, selbst wenn man das Glühen $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde fortgesetzt hat, stets noch etwas Wasser unausgetrieben, welches erst in der Gelb-

glühhitze entweicht. Durch Nichtbeachtung dieses Umstandes kann leicht ein Fehler von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc., mitunter ein noch gröfserer, verursacht werden. Die völlig ausgeglühte und darauf gewogene Kieselerde ist, auch bei dem sorgfältigsten Verfahren, niemals chemisch rein; sie wurde stets mit Flufssäure behandelt, um kleine Mengen von Basen daraus abzuscheiden. Beispielsweise will ich anführen, dafs die Kieselerde von einem der analysirten Mineralien wog:

nach dem Glühen über einer Berz.-Lampe	1,589	Grm.
nach dem Glühen über der Spinne	1,578	»
nach Abzug von 0,003 $\dot{M}g$ und $\dddot{F}e$	1,575	»

Eine Kieselerde, welche 10 bis 15 Min. über der Spinne gelbglühend erhalten worden ist, erleidet bei einer späteren Glühung nicht mehr den mindesten Gewichtsverlust.

Die in dem Filtrate der Kieselerde noch enthaltene kleine Quantität derselben wurde auf folgende Art bestimmt. Die bis zu einem kleineren Volum eingedampfte Solution, mit Salmiak versetzt, wurde erst mit Ammoniak annähernd gesättigt und dann mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Ammoniak behandelt. Der entstandene Niederschlag von $\dddot{A}l$, $\dddot{F}e$ u. s. w. welcher zugleich alle — oder doch fast alle — noch gelöst gewesene Kieselerde enthält, wird nach erfolgtem Absetzen filtrirt, ausgewaschen und auf dem Filtrum mit Salzsäure übergossen. Aus dieser im Wasserbade eingedampften Solution scheidet man unter Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmafsregeln die kleine Menge Kieselerde ab, und filtrirt sie auf *demselben* Filtrum, auf welcher der durch kohlensauren Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag filtrirt worden war. Eine sehr geringe Menge derselben löst sich aber auch hierbei wieder auf, und mufs dann von den anderen aus der Analyse abgeschiedenen Bestandtheilen getrennt werden.

Bei den durch Säuren aufschliefsbaren Mineralien ist das Auswaschen der Kieselerde weit weniger schwierig, als bei den eben gedachten, die mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen werden müssen. Es scheint, dafs die

feuchte,

feuchte, poröse Kieselerde das Chlornatrium mit besonderer Kraft in ihren Poren zurückhält; denn diefs ist noch darin vorhanden, wenn bereits alle übrigen Salze ausgewaschen sind.

3. *Bestimmung der anderen Bestandtheile.* Alle kleinen Vorsichtsmafsregeln anzuführen, welche hierbei beachtet wurden, dürfte uns für unseren Zweck zu weit führen. Nur Folgendes möge erwähnt werden.

Die von der Kieselerde befreite saure Solution, welche Eisenoxyd, Thonerde, nebst kleinen Mengen von Talkerde und mitunter auch Kalkerde enthielt, ward in bekannter Weise durch doppelt kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die Solution mit schweflichtsaurem Natron und kaustischem Kali in einer Silberschale erhitzt. Die Fällung der Thonerde aus dem Filtrate geschah durch Schwefelammonium. Das auf dem Filtrum zurückgebliebene Eisenoxyduloxyd, welches besonders noch etwas talkerdehaltig ist, wurde in Salpetersalzsäure gelöst, die Lösung durch Ammoniak und essigsaures Ammoniak annähernd gesättigt, mit Wasser verdünnt und gekocht, wodurch alles Eisenoxyd gefällt wurde, die kleine Menge Talkerde aber aufgelöst blieb.

Eine ganz besondere Sorgfalt erfordert die Analyse derjenigen Mineralien, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich enthalten. Folgende hierbei in Anwendung gebrachte Methode habe ich als die einzige erkannt, welche genaue Resultate liefert. Eine abgewogene Quantität des getrockneten, fein geriebenen Minerals bringt man in eine Kolbenflasche, in welche ein ununterbrochener starker Strom von reiner Kohlensäure geleitet wird. Ist die Flasche ganz mit kohlensaurem Gas erfüllt, so übergiefst man, unter fortdauerndem Einströmen dieses Gases, das Mineralpulver mit ausgekochter concentrirter Schwefelsäure, und erwärmt die Flasche bis zum Kochpunkte der letzteren. Wenn es auch hierbei nicht immer gelingt, das Mineral vollständig zu zersetzen, so wird doch der ganze Eisengehalt desselben von der Schwefelsäure aufgenommen. Hierauf läfst man

die Schwefelsäure etwas abkühlen und wirft kleine Stücke Eis in dieselbe, bis sie dadurch hinreichend verdünnt ist. Das Eis zerfliefst ganz ruhig in der Säure. Wollte man dagegen die Verdünnung durch Wasser bewerkstelligen, so wäre eine äufserst heftige, zuweilen explosionartige Einwirkung nicht zu vermeiden, welche leicht den Verlust eines Theiles der Flüssigkeit zur Folge haben kann. Die verdünnte Solution sättigt man annähernd mit trocknem kohlensauren Ammoniak, und — wenn diefs geschehen und das kohlensaure Ammoniak vollständig zersetzt ist — schüttet dann eine Quantität sehr fein geriebenen reinen Magnesit [1]) hinein, erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und erhält sie längere Zeit darin. Die neutrale wasserfreie kohlensaure Talkerde hat nämlich die Eigenschaft, das Eisenoxyd unter diesen Umständen vollständig zu fällen, alles Eisenoxydul dagegen gelöst zu lassen. Weder kohlensaure Kalkerde, noch kaustische Magnesia, doppelt kohlensaure Magnesia oder Magnesia alba vermögen in dieser Beziehung den Magnesit zu versetzen. Kaum nöthig ist es hinzuzufügen, dafs während dieser ganzen Operation ein lebhaftes Einströmen von Kohlensäure in die Kolbenflasche unterhalten werden mufs. Die Kohlensäure entwickelt man aus Marmorstücken in einem Kipp'schen (Schwefelwasserstoff-)Apparate, wodurch man die Regulirung der Stärke des Gasstromes hinreichend in seiner Gewalt hat. Ist auf diese Weise alles Eisenoxyd gefällt, so giefst man so viel gut ausgekochtes, noch heifses (am besten mit irgend einem neutralen Ammoniaksalze versetztes) Wasser hinzu, dafs die Flasche fast ganz davon gefüllt wird, läfst noch einige Zeit Kohlensäure hindurchströmen, verschliefst sie dann, und läfst sie bis zur eingetretenen Klärung der Flüssigkeit stehen. Die klare Solution wird nun durch eine einfache Hebervorrichtung, welche keine atmosphärische Luft

1) Ich bediente mich hierzu des so gut wie völlig chemisch reinen Magnesits von Frankenstein in Schlesien. Es ist diefs derselbe, den Marchand und ich früher zur Atomgewichts-Bestimmung des Magnesiums anwendeten.

mit der Flüssigkeit in Berührung kommen läfst, abgehoben, die Flasche mit einer neuen Portion ausgekochten Wassers gefüllt, und diese Operation des Füllens und Abhebens so oft wiederholt, bis dadurch der eisenhaltige Niederschlag ausgewaschen ist. Die quantitative Bestimmung des Eisenoxyds im Niederschlage und des Eisenoxyduls in der Flüssigkeit ist keinen weiteren Schwierigkeiten unterworfen.

Noch ist zu erwähnen, dafs alle bei den betreffenden Analysen erhaltenen geglühten und zur Wägung bestimmten Niederschläge in einem geschlossenen Raume über Schwefelsäure erkalten gelassen wurden. Alle zu den Analysen angewendeten Reagentien wurden auf ihre Reinheit geprüft und nöthigenfalls einer Reinigung unterworfen. Besonders das phosphorsaure Natron (zur Bestimmung der Talkerde) pflegt Verunreinigungen, namentlich Kieselerde, zu enthalten. Es wurde nicht allein umkrystallisirt, sondern auch noch dadurch gereinigt, dafs die erhaltenen Krystalle mit einer zu ihrer Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser übergossen wurden, worauf man die klare Lösung über dem Rückstande abhob. Das zur Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd angewendete kaustische Kali war in Alkohol gelöst gewesen und durchaus frei von Kieselerde und Thonerde. Als ein sehr wesentlicher Umstand bei Silicat-Analysen endlich wurde die Beschaffenheit aller dazu angewendeten Glasgefäfse und Glasgeräthe nicht aufser Acht gelassen. Das gewöhnliche weifse Glas, aus welchem die Reagenz-Flaschen, Bechergläser und Glasstäbe angefertigt zu seyn pflegen, ist hierbei durchaus zu vermeiden, indem es mehr oder weniger von Säuren und auch von kohlensaurem Ammoniak angegriffen wird. Durch Hrn. Apotheker Wiedemann hierselbst verschaffte ich mir diese Gefäfse und Geräthe von sehr vorzüglicher Beschaffenheit. Das dazu angewendete schwer schmelzbare Glas ist von licht grüner Farbe und widersteht dem Angriffe jener Reagentien auf eine ganz zufriedenstellende Weise. Bechergläser, in denen mehr als 10 Aufschliefsungen von Mineralien vorgenommen,

und die aufserdem noch zu mancherlei anderen chemischen Zwecken benutzt wurden, zeigten sich nicht im mindesten angegriffen [1]).

B. Analytische und stöchiometrische Resultate.

Die Ordnung, in welcher die analytischen Resultate in dem Folgenden aufgeführt sind, ist zunächst durch die Eintheilung der betreffenden Mineralen in *a*) *Amphibolitische Talke* und *Amphibole, b*) *Augitische Talke* und *Augite,* und *c*) *Neutralen kieselsauren Hydro-Talk* bedingt. Diese Haupteintheilung, sowie die weitere Eintheilung der verschiedenen Species in gewisse Gruppen, wird durch die analytischen Resultate motivirt.

a) *Amphibolitische Talke und Amphibole.*

Erste Gruppe. (Blättrig krystallinische Talke.)

1. *Talk von Tyrol.* Der bekannte, grofsblättrig krystallinische, sogenannte »edle Talk«, von licht apfelgrüner Farbe. Das specifische Gewicht desselben wurde in zwei übereinstimmenden Versuchen = 2,69 gefunden [2]). Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung;

1) Hr. Apotheker Wiedemann in Freiberg hält solche Bechergläser — von guter Form und mit abgeschliffenem Rande — so wie Reagenz-Flaschen mit Kapseln und eingeriebenen Stöpseln, ferner Glasstäbe von grünlichem unangreifbaren Glase stets für den Absatz vorräthig. Auch das oben gedachte thonerde- und kieselerdefreie kaustische Kali kann von demselben zu einem billigen Preise bezogen werden.

2) Die in dieser Abhandlung angeführten specifischen Gewichte wurden, wo es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, alle von Hrn. Richter bestimmt, und zwar theils in einem von mir früher beschriebenen Apparate (diese Ann. Bd. 67, S. 120), theils in einer einfachen Eimer-Vorrichtung, wie Marchand und ich uns derselben bei der specifischen Gewichts-Bestimmung des Schwefels und einiger anderer Körper bedienten (Erdmann's Journ. Bd. 24 S. 139). Dafs die ältere Methode der Bestimmung des specifischen Gewichtes, mittelst eines mit einem Metallbügel versehenen Uhrglases, eine mangelhafte ist, dürfte jetzt wohl ziemlich allgemein anerkannt seyn.

	(I.)	Sauerstoff.	(II.)	Sauerstoff.
Kieselerde	62,38	32,390	62,12	32,255
Talkerde	31,19	12,476	31,15	12,460
Eisenoxydul	1,42	0,316	1,58	0,351
Nickeloxydul	0,20	0,043	0,24	0,051
Wasser	4,73	4,204	4,73	4,204
	99,92.		99,82.	

Daraus folgen die Sauerstoff-Proportionen

$$\begin{array}{lcccc} & & \dddot{\text{Si}} & \dot{\text{R}} & \dot{\text{H}}. \\ \text{(I.)} & = & 32{,}39 : & 12{,}84 : & 4{,}20 \\ \text{(II.)} & = & 32{,}26 : & 12{,}86 : & 4{,}20. \end{array}$$

Die erste dieser Analysen wurde vor einigen Jahren, die andere in neuerer Zeit angestellt. Solche Wiederholungen der analytischen Untersuchung habe ich auch bei vielen der folgenden Mineralien für nöthig erachtet, da ich im Verlaufe meiner Arbeiten auf einige Verbesserungen der analytischen Methode geführt wurde.

Ferner sey es hier ein für allemal bemerkt, dafs bei der Berechnung der Sauerstoffmengen nachstehender Körper folgende Atomgewichte zu Grunde gelegt wurden: Si = 277,78; Al = 342,33; Mg = 150; Fe = 350; Ca = 250.

Der Wassergehalt des grofsblättrigen krystallinischen Talkes von Tyrol wurde bei zwei Versuchen (beide mittelst des Sefström'schen Ofens angestellt) völlig übereinstimmend = 4,73 gefunden. Bei einem anderen derartigen Tyroler Talke (gangartig in Chlorit vorkommend) betrug der Wassergehalt bei zwei Versuchen ebenfalls 4,73. Wassergehalt eines kleinblättrigen glimmerartigen Talkes von Tyrol = 4,74; eines grofsblättrigen Talkes vom Greiner = 4,88, und eines solchen von Vermont in Nord-Amerika = 4,81.

2. *Talk von Yttre-Sogn.* Dieser Norwegische Talk, von Yttre-Sogn in Bergens-Stift, besitzt ganz das Aussehen des vorigen. Sein specifisches Gewicht beträgt nach zwei nahe übereinstimmenden Versuchen 2,70 (2,702 — 2,704).

	(III.)	Sauerstoff.	(IV.)	Sauerstoff.
Kieselerde	61,54	31,953	61,69	32,172
Talkerde	30,56	12,224	30,62	12,248
Eisenoxydul	2,35	0,522	2,33	0,518
Nickeloxydul	0,31	0,066	0,29	0,062
Wasser	4,93	4,382	4,94	4,492
	99,69.		100,14.	

Daraus sich ergebende Sauerstoff-Proportionen:

$$
\begin{array}{lcccc}
 & \dddot{Si} & \dot{R} & \dot{H} \\
(III.) & = 31,95 : & 12,81 : & 4,38 \\
(IV.) & = 32,17 : & 12,83 : & 4,39
\end{array}
$$

3. *Talk von Röraas.* Von Graabjerg bei Röraas in Norwegen. Ist von licht apfelgrüner Farbe und verworren blättrigem Gefüge. Specifisches Gewicht = 2,78 (2,779—2,780).

	(V.)	Sauerstoff.	(VI.)	Sauerstoff.
Kieselerde	61,98	32,182	62,03	32,208
Thonerde	0,04	0,019	0,03	0,014
Talkerde	30,41	12,164	30,62	12,248
Eisenoxydul	1,59	0,353	1,57	0,349
Nickeloxydul	—	—	0,32	0,068
Wasser	5,04	4,480	5,04	4,480
	99,06.		99,61.	

Sauerstoff-Proportionen:

$$
\begin{array}{lccccc}
 & \dddot{Si} & \dddot{Al} & \dot{R} & \dot{H} \\
(V.) & = 32,18 : & 0,02 : & 12,52 : & 4,48 \\
(VI.) & = 32,21 : & 0,01 : & 12,67 : & 4,48.
\end{array}
$$

Bei der Analyse (V.) wurde das Nickeloxydul nicht bestimmt. Der Wassergehalt wurde bei zwei Versuchen übereinstimmend zu 5,04 gefunden. Der eine dieser Versuche wurde mittelst des Sefström'schen Ofens, der andere mittelst der Plattner'schen Spinne angestellt.

4. *Talk von Raubjerg.* Ich erhielt diesen Talk aus der Mineraliensammlung der Christianenser Universität, woselbst sich eine zahlreiche Suite verschiedener wasserhaltiger Talksilicate von Raubjerg befindet. Ueber die Belegenheit des Berges oder Ortes Raubjerg geben die Etiketten

keinen Aufschlufs. Möglicherweise ist damit ein zwischen Lom in Guldbrandsdalen und Bergens-Stift befindlicher Berg gemeint. Diese Talkart unterscheidet sich in ihrem Aeufsern etwas von den vorhergehenden. Ihre Blätter sind inniger mit einander verwachsen, wodurch eine weniger leichte Spaltbarkeit veranlafst wird. Die Farbe ist dunkler, ins Spargelgrüne übergehend. Specifisches Gewicht =2,79 (2,789 in zwei Versuchen).

	(VII.)	Sauerstoff.	(VIII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	61,85	32,114	61,63	32,000
Thonerde	0,13	0,061	0,16	0,075
Talkerde	31,61	12,644	31,37	12,548
Eisenoxydul	1,18	0,262	1,20	0,267
Nickeloxydul	0,36	0,077	0,39	0,083
Wasser	5,13	4,560	5,13	4,560
	100,26.		99,88.	

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	R	$\dot{H}$
(VII.)	=32,11 :	0,06 :	12,98 :	4,56
(VIII.)	=32,00 :	0,08 :	12,90 :	4,56

Bei einem anderen Stücke dieses Talkes wurde der Wassergehalt =5,17 gefunden.

5. *Talk von Tyrol.* Unterscheidet sich von dem unter 1 angeführtem Talke durch seine kleinblättrig-schiefrige Textur. Enthält viele eingesprengte Magneteisenkrystalle, weshalb derselbe zur Analyse geschlemmt werden mufste. Specifisches Gewicht =2,76 (2,757—2,758).

	(IX.)	Sauerstoff.	(X.)	Sauerstoff.
Kieselerde	60,95	31,647	61,16	31,756
Thonerde	0,48	0,224	0,46	0,215
Talkerde	31,26	12,504	31,17	12,468
Eisenoxydul	1,43	0,318	1,40	0,311
Nickeloxydul	0,35	0,075	0,39	0,083
Wasser	5,29	4,702	5,31	4,720
	99,76.		99,89.	

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(IX.)	= 31,65 :	0,22 :	12,90 :	4,70
(X.)	= 31,76 :	0,22 :	12,86 :	4,72.

Bei einem dritten Versuche wurde der Wassergehalt dieses Talkes ebenfalls = 5,31 gefunden.

6. *Topfstein von Zöblitz.* Ein faserig schiefriger Talk von schmutzig apfelgrüner bis ölgrüner und spargelgrüner Farbe. Schliefst hier und da kleine Parthien eines dunkel-lauchgrünen, chloritähnlichen Minerals ein. Specifisches Gewicht = 2,80 (2,803 — 2,806).

	(XI.)	Sauerstoff.	(XII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	60,14	31,227	60,31	31,315
Thonerde	0,75	0,350	0,79	0,369
Eisenoxyd	0,45	0,135	0,45	0,135
Talkerde	30,17	12,068	29,94	11,976
Eisenoxydul	2,05	0,455	2,11	0,469
Nickeloxydul	0,28	0,060	0,30	0,064
Wasser	5,71	5,076	5,87	5,218
	99,55.		99,77.	

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$, $\dddot{Fe}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(XI.)	= 31,23 :	0,49 :	12,58 :	5,08
(XII.)	= 31,32 :	0,50 :	12,51 :	5,22.

7. *Talk aus dem Canton Wallis.* Ein weifser schaaliger Talk mit innig verwachsenen Blättern, welche zwar die Spaltbarkeit hervortreten lassen, aber sie weit weniger deutlich und vollkommen machen als bei den vorhergehenden Talkarten, besonders bei den unter 1 bis 3 aufgeführten. Es lassen sich nur kleine Blättchen ablösen, welche nicht glasglänzend und durchsichtig, sondern seidenglänzend und durchscheinend sind, was von einer sehr feinflasrigen Structur herrührt. Die zum Theil sehr glatte, aber dabei eigenthümlich unebene — wie von rinnendem oder tropfendem Wasser herrührende — Oberfläche erinnert sehr an

den Neolith, also an ein Mineral neuerer Bildung. Spec. Gew. = 2,79 (2,789 — 2,790).

	(XIII.)	Sauerstoff.	(XIV.)	Sauerstoff.
Kieselerde	62,34	32,369	62,55	32,478
Thonerde	0,35	0,164	0,44	0,205
Talkerde	31,96	12,784	32,00	12,800
Eisenoxydul	0,61	0,136	0,73	0,162
Wasser	4,82	4,284	4,84	4,302
	100,08.		100,56 (Rr)[1].	

Sauerstoff-Proportionen:

$$\begin{array}{lccccccc} & \dddot{Si} & & \ddot{Al} & & \dot{R} & & \dot{H} \\ (XIII.) = & 32,37 & : & 0,16 & : & 12,92 & : & 4,28 \\ (XIV.) = & 32,48 & : & 0,21 & : & 12,96 & : & 4,30. \end{array}$$

8. *Talk von Mautern* in Steiermark. Dieser Fundort wurde mir von Prof. Breithaupt, jedoch nicht als völlig sicher angegeben. Dem nächst zuvor angeführten Talke aus dem Canton Wallis in hohem Grade ähnlich. Möglicherweise stammen diese Talke von einem und demselben Fundorte her, und die Angabe einer der genannten beiden Fundstätten beruht auf einem Irrthum.

	(XV.)	Sauerstoff.
Kieselerde	62,37	32,385
Thonerde	0,32	0,150
Talkerde	32,02	12,808
Eisenoxydul	0,65	0,144
Wasser	4,81	4,275
	100,17.	

Sauerstoff-Proportion:

$$\begin{array}{lccccccc} & \dddot{Si} & & \ddot{Al} & & \dot{R} & & \dot{H} \\ (XV.) = & 32,39 & : & 0,15 & : & 12,95 & : & 4,28. \end{array}$$

Also auch in chemischer Hinsicht ergiebt sich eine Wahrscheinlichkeit der Identität beider Talke.

9. *Talk von Fahlun.* Sogenannter Schaalentalk. Ein krummschaalig blättriger Talk von ölgrüner bis schmutzig

1) Alle mit (Rr) bezeichneten Analysen sind von Hrn. Richter ausgeführt.

spargelgrüner Farbe. Seine Blätter sind ziemlich fest mit einander verwachsen, lassen aber doch ein vollkommneres Spalten (Aufblättern) zu, als die Talke 7 und 8.

	(XVI.)	Sauerstoff.	(XVII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	56,95	29,570	57,10	29,648
Thonerde	4,92	2,298	4,69	2,191
Eisenoxyd	0,72	0,216	0,81	0,243
Talkerde	30,09	12,036	30,11	12,044
Eisenoxydul	0,94	0,209	1,07	0,238
Wasser	6,07	5,396	6,07	5,396
	99,69.		99,85.	

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}, \dddot{Fe}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(XVI.)	= 29,57 :	2,51 :	12,25 :	5,40
(XVII.)	= 29,65 :	2,43 :	12,28 :	5,40.

10. *Talk vom St. Gotthardt.* Ein schneeweifser, grofsblättrig-krystallinischer Talk. Kommt mit Quarz und magnesiahaltigem Kalkspath (etwa 3,5 Proc. $\dot{Mg}\ddot{C}$ enthaltend) verwachsen vor, welche oft in sehr dünnen Lamellen zwischen den Talkblättern liegen. Ehe ich auf diesen Umstand aufmerksam wurde, stellte Hr. Richter eine Analyse eines so verunreinigten Talkes an, und fand:

Kieselerde	64,33
Thonerde, Eisenoxyd	1,48
Talkerde	30,07
Wasser	4,41
	100,29.

Die Zusammensetzung des mit möglichster Sorgfalt von allen Beimengungen gereinigten Talkes fand ich, wie folgt:

	(XVIII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	60,85	31,595
Thonerde	1,71	0,799
Talkerde	32,08	12,832
Kalkerde	Spur	
Eisenoxydul	0,09	0,020
Wasser	4,95	4,400
	99,68.	

Sauerstoff-Proportion:

$$\begin{array}{lcccc} & \dddot{Si} & \ddot{\bar{A}l} & \dot{R} & \dot{\bar{H}} \\ (XVIII.) & = 31,60 : & 0,80 : & 12,85 : & 4,40. \end{array}$$

11. *Strahlig-blättriger Talk vom St. Gotthardt.* Von derselben Fundstätte wie der vorige, und wie dieser von schneeweifser Farbe. Durch seine ausgezeichnet blättrig strahlige Textur unterscheidet er sich aber von allen vorhergehenden Talkarten. Bei oberflächlicher Betrachtung sieht er aus wie concentrisch strahliger Tremolit. Die einzelnen Strahlen lassen sich in dünne seidenglänzende Blättchen spalten, und diese sind wieder der Länge nach theilbar. Stellenweise mit Quarz und magnesiahaltigem Kalkspath, so wie auch mit dem vorgedachten grofsblättrigen Talke (10) innig verwachsen, wodurch die Erlangung eines reinen Materials zur Analyse mit Schwierigkeiten verbunden ist.

	(XIX.)	Sauerstoff.	(XX.)	Sauerstoff.
Kieselerde	62,85	32,634	62,15	32,270
Thonerde	1,44	0,673	1,01	0,472
Talkerde	30,76	12,304	33,04	13,216
Kalkerde	0,42	0,120	0,07	0,020
Eisenoxydul	0,20	0,044	0,38	0,084
Wasser	4,55	4,044	3,21	2,853
	100,22.		99,86.	

Sauerstoff-Proportionen:

$$\begin{array}{lcccc} & \dddot{Si} & \ddot{\bar{A}l} & \dot{R} & \dot{\bar{H}} \\ (XIX.) & = 32,63 : & 0,67 : & 12,47 : & 4,04 \\ (XX.) & = 32,27 : & 0,47 : & 13,32 : & 2,85 \end{array}$$

Die erste dieser Analysen dürfte nicht zuverlässig seyn. Sie wurde angestellt, bevor ich auf jene zufälligen Beimengungen aufmerksam wurde.

Rückblick auf die erste Gruppe. Um die erlangten analytischen Resultate in Betreff dieser Gruppe leicht übersehen zu können, folge hier eine Zusammenstellung aller gefundenen Sauerstoff-Proportionen.

		$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}, \dddot{Fe}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
1. Talk von Tyrol	(I.)	= 32,39	—	12,84	4,20
(0,00 Proc. $\dddot{R}$; 4,73 Proc. $\dot{H}$)	(II.)	= 32,26	—	12,86	4,20
2. Talk von Yttre-Sogn	(III.)	= 31,95	—	12,81	4,38
(0,00 Proc. $\dddot{R}$; 4,94 Proc. $\dot{H}$)	(IV.)	= 32,17	—	12,83	4,39
3. Talk von Röraas	(V.)	= 32,18	0,02	12,52	4,48
(0,04 Proc. $\dddot{Al}$; 5,04 Proc. $\dot{H}$)	(VI.)	= 32,21	0,01	12,67	4,48
4. Talk von Raubjerg	(VII.)	= 32,11	0,06	12,98	4,56
(0,15 Proc. $\dddot{Al}$; 5,13 Proc. $\dot{H}$)	(VIII.)	= 32,00	0,08	12,90	4,56
5. Talk von Tyrol	(IX.)	= 31,65	0,22	12,90	4,70
(0,47 Proc. $\dddot{Al}$; 5,31 Proc. $\dot{H}$)	(X.)	= 31,76	0,22	12,86	4,72
6. Topfstein von Zöblitz	(XI.)	= 31,23	0,49	12,58	5,08
(1,22 Proc. $\dddot{R}$; 5,79 Proc. $\dot{H}$)	(XII.)	= 31,32	0,50	12,51	5,22
7. Talk von Wallis	(XIII.)	= 32,37	0,16	12,92	4,28
(0,40 Proc. $\dddot{Al}$; 4,83 Proc. $\dot{H}$)	(XIV.)	= 32,48	0,21	12,96	4,30
8. Talk von Mautern (0,32 Proc. $\dddot{Al}$; 4,81 Proc. $\dot{H}$)	(XV.)	= 32,39	0,15	12,95	4,28
9. Talk von Eahlun	(XVI.)	= 29,57	2,51	12,25	5,40
(5,64 Proc. $\dddot{Al}$, $\dddot{Fe}$; 6,07 Proc. $\dot{H}$)	(XVII.)	= 29,65	2,43	12,28	5,40
10. Talk v. St. Gotthardt (1,71 Proc. $\dddot{Al}$; 4,95 Proc. $\dot{H}$)	(XVIII.)	= 31,60	0,80	12,85	4,40
11. Talk v. St. Gotthardt (1,01 Proc. $\dddot{Al}$; 3,21 Proc. $\dot{H}$).	(XX.)	= 32,27	0,47	13,32	2,85

Betrachten wir zunächst die ersten vier dieser Talke, welche sehr nahe übereinstimmende Resultate gegeben haben. Das denselben gemeinschaftliche Sauerstoff-Verhältnifs ist $\dddot{Si} : \dot{R} : \dot{H} = 5 : 2 : \frac{2}{3}$, welches sich auch ausdrücken läfst durch

$$32{,}00 : 12{,}80 : 4{,}27$$

$$\text{oder } 32{,}50 : 13{,}00 : 4{,}33$$

womit jene Analysen mehr oder weniger coïncidiren. Die Sauerstoff-Proportion $5 : 2 : \frac{2}{3}$ entspricht aber dem Atomen-

Verhältnifs 5 : 6 : 2, woraus sich nach der *älteren Theorie* zwei Formeln bilden lassen, nämlich

$$\dot{R}^6 \dddot{Si}^5 + 2\dot{H}$$

$$\text{oder } 3\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 2\dot{H}$$

entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von

62,61	Kieselerde
32,51	Talkerde
4,88	Wasser
100,00.	

Weniger gut, jedoch immer noch annehmbar, entsprechen die Talke 5, 7 und 8 einer solchen Zusammensetzung, wenn man von den kleinen, 0,32 bis 0,47 Proc. betragenden Thonerdemengen absieht. Erhebliche Abweichungen aber finden bei den Talken 6, 9, 10 und 11 statt, welche 1,01 bis 5,64 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, und 3,21 bis 6,07 Proc. Wasser enthalten. Für diese vermag die ältere Theorie keine Formeln aufzustellen.

Betrachten wir jetzt die Zusammensetzung der Talke unserer ersten Gruppe aus dem Gesichtspunkte der *polymeren Isomorphie*, indem wir $\dddot{Al}$ mit $\dddot{Si}$ in dem Verhältnifs von 3 At. : 2 At., und $\dot{H}$ mit $\dot{Mg}$ in dem Verhältnifs von 3 At. : 1 At. isomorph setzen. Diefs wird dadurch ausgeführt, dafs wir $\frac{2}{3}$ mal den Sauerstoffgehalt der Thonerde (und des Eisenoxyds) zur Kieselerde, und $\frac{1}{3}$ mal den Sauerstoffgehalt des Wassers zur Talkerde addiren. Auf solche Weise ergeben sich folgende Sauerstoff-Proportionen.

		A. Gefunden.		*B.* Berechnet.	*C.* Diff.
		[$\dddot{Si}$]	($\dot{R}$)	($\dot{R}$)	
1. Talk von Tyrol	(I)	= 32,39	: 14,24	14,40	÷ 0,16
	(II)	= 32,26	: 14,27	14,34	÷ 0,07
2. Talk v. Yttre-Sogn	(III)	= 31,95	: 14,27	14,20	+ 0,07
	(IV)	= 32,17	: 14,29	14,30	÷ 0,01
3. Talk von Röraas	(V)	= 32,20	: 14,01	14,31	÷ 0,30
	(VI)	= 32,22	: 14,16	14,32	÷ 0,16

		A. Gefunden. $[\dddot{Si}]$: $(\dot{R})$	B. Berechnet. $(\dot{R})$	C. Diff.
4. Talk von Raubjerg	(VII)	= 32,15 : 14,50	14,29	+ 0,21
	(VIII)	= 32,05 : 14,42	14,24	+ 0,18
5. Talk von Tyrol	(IX)	= 31,80 : 14,46	14,13	+ 0,33
	(X)	= 31,90 : 14,44	14,18	+ 0,26
6. Topfstein von Zöblitz	(XI)	= 31,55 : 14,28	14,02	+ 0,26
	(XII)	= 31,65 : 14,25	14,07	+ 0,18
7. Talk v. Wallis	(XIII)	= 32,48 : 14,35	14,44	÷ 0,09
	(XIV)	= 32,61 : 14,40	14,50	÷ 0,10
8. Talk von Mautern	(XV)	= 32,49 : 14,38	14,44	÷ 0,06
9. Talk von Fahlun	(XVI)	= 31,25 : 14,04	13,89	+ 0,15
	(XVII)	= 31,27 : 14,08	13,90	+ 0,18
10. T. v. St. Gotthardt	(XVIII)	= 32,13 : 14,32	14,28	+ 0,04
11. T. v. St. Gotthardt	(XX)	= 32,59 : 14,27	14,48	÷ 0,21

Alle diese Proportionen (in der Colonne *A*) führen zu dem Sauerstoff-Verhältnisse.

$$[\dddot{Si}] : (\dot{R}) = 9 : 4.$$

In der Colonne *B* sind die unter Annahme dieses Verhältnisses für $(\dot{R})$ *berechneten* Sauerstoffmengen zur Vergleichung danebengesetzt; und in der Colonne *C* findet man die Differenzen zwischen den Resultaten der Beobachtung und denen der Berechnung angeführt. Diese Differenzen — theils negative, theils positive — sind so gering, dafs sie als durchaus unerheblich betrachtet werden können.

Die Sauerstoff-Proportion 9:4 entspricht dem Atomen-Verhältnifs 9 : 12 = 3 : 4, welches zur bekannten Amphibolformel

$$R\dddot{Si} + R^3 \dddot{Si}^2$$

führt. *Alle Talke unserer ersten Gruppe lassen sich mithin als Amphibole betrachten, in denen die Kalkerde durch Talkerde, letztere aber mehr oder weniger durch Wasser vertreten ist.* Die Formeln

$$(\dot{R})\dddot{Si} + (\dot{R})^3\dddot{Si}^2$$

$$\text{und } (\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$$

drücken die Zusammensetzung der ganzen ersten Gruppe aus.

Kaum ist nöthig darauf aufmerkam zu machen, dafs die Formel der älteren Theorie

$$3\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dot{H}$$

welche sich, wie oben gezeigt, für die Talke 1, 5, 7 und 8 aufstellen läfst, ganz dem nämlichen Atomverhältnifs entspricht, wie die Amphibolformel. Es ist nämlich das Atom-Verhältnifs $\dddot{Si} : \dot{R} : \dot{H} = 5 : 6 : 2$ gleich dem Atom-Verhältnifs $\dddot{Si} : (\dot{R}) = 5 : 6\frac{2}{3} = 15 : 20 = 3 : 4$. Beide Formeln sind also in gewisser Beziehung *identisch.*

Aeltere Talkanalysen. Analysen des blättrig krystallinischen Talkes sind früher mehrfach angestellt worden, ohne dafs es geglückt wäre, eine einigermafsen wahrscheinliche Formel für dieses Mineral daraus abzuleiten. Diefs rührte besonders von den variablen Wasser- und Thonerdemengen her, welche verschiedene Chemiker fanden. Es enthält nämlich:

	$\dddot{Al}$	$\dot{H}$
1) Talk vom St. Gotthardt, nach Klaproth	—	0,50
2) Derselbe, nach Vauquelin	1,50	6,00
3) Talk vom Greiner, nach v. Kobell	1,00	2,30
4) Talk von Proussiansk, nach Dems.	0,60	1,92
5) Talk vom Zillerthal, nach Delesse	—	3,40
6) Talk vom Chamounythal, nach Marignac	—	0,04
7) Talk von Rhode-Island, nach Delesse	—	4,83
8) Talk von Nyntsch (Ungarn) nach Dems.	—	5,22
9) Talk von Roschkina (Ural) nach Hermann	—	1,00.

In Berücksichtigung der oben gedachten Schwierigkeiten, mit welchen die genaue Wasserbestimmung der Talke verbunden ist, mufs es einstweilen unausgemacht bleiben, ob diese so beträchtlich von einander abweichenden Wassergehalte alle von fehlerhaften Bestimmungen herrühren, oder

ob sie, wenigstens zum Theil, durch eine theilweise Erstattung der Talkerde durch Wasser veranlafst werden.

Zweite Gruppe. (Faserig-krystallinischer Talk.)

12. *Asbestartiger Talk vom St. Gotthardt.* Ein weifser faseriger, oder doch wenigstens sehr feinstrahliger Talk.

	(XXI.)	Sauerstoff.
Kieselerde	61,51	31,938
Thonerde	0,83	0,388
Talkerde	30,93	12,372
Kalkerde	3,70	1,057
Eisenoxydul	0,12	0,027
Wasser	2,84	2,524
	99,93.	

Sauerstoff-Proportion:

$$\begin{array}{lccccccc} & \dddot{Si} & & \dddot{Al} & & \dot{R} & & \dot{H} \\ (XXI.) = & 31,94 & : & 0,39 & : & 13,46 & : & 2,52. \end{array}$$

Diese Proportion führt zu keiner Formel, wenn wir nach der *älteren Theorie* eine solche zu bilden versuchen. Nach der *neueren Theorie* (des polymeren Isomorphismus) ändert sich die Sauerstoff-Proportion um in

	Gefunden.		Ber.	Diff.
	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	
(XXI.)	= 32,20 :	14,30	14,31	÷ 0,01

entspricht also mit grofser Schärfe dem Sauertoff-Verhältnisse $[\dddot{Si}]:(\dot{R}) = 9:4$, welches die Amphibolformel bedingt, die mit der Krystallform des Minerals in vollkommener Harmonie steht. Unter den nadelförmigen Krystallen gelang es mir einige herauszufinden, an denen die Krystallform zu erkennen war. Sie bestand hauptsächlich in $\infty P . (\infty P \infty)$, nebst mitunter Andeutung von $\infty P \infty$. Wegen starker Streifung der Krystallnadeln war eine Winkelbestimmung schwierig. Ich fand ∞P bei verschiedenen Messungen zwischen 125° 45' und 126° 0' durchschnittlich etwa 125° 50'.

Dieser

Dieser asbestartige Talk bildet vollkommene Uebergänge in den zuvor erwähnten strahlig-blättrigen Talk (11) von derselben Fundstätte, und dieser letztere, wie oben angeführt, Uebergänge in den grofsblättrig-krystallinischen Talk (10). Alle drei Talkarten finden sich zusammen mit einem schönen, nadelförmig krystallisirten Tremolit, den Hr. Richter folgendermafsen zusammengesetzt fand.

	(XXII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	60,60	31,465
Thonerde	0,32	0,150
Talkerde	25,43	10,172
Kalkerde	11,85	3,385
Eisenoxydul	0,50	0,111
Wasser	1,20	1,067
	99,90 (Rr).	

Sauerstoff-Proportion:

$$\text{(XXII.)} \quad \dddot{Si} : \dddot{Al} : \dot{R} : \dot{H} = 31,47 : 0,15 : 13,67 : 1,07$$

welches verändert werden kann zu

Gefunden.		Ber.	Diff.
$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	
31,57 :	14,02	14,03	÷ 0,01

und in solcher Gestalt der Amphibol-Formel entspricht.

Es treten also an dieser Fundstätte *vier in einander übergehende Mineralien* auf:

1) Grofsblättrig-krystallinischer Talk (10)
   $(1,71\, \dddot{Al};\ 4,95\, \dot{H})$.
2) Strahlig-krystallinischer Talk (11)
   $(1,01\, \dddot{Al};\ 3,21\, \dot{H};\ 0,07\, \dot{Ca})$.
3) Faserig-krystallinischer Talk (12)
   $(0,83\, \dddot{Al};\ 2,84\, \dot{H};\ 3,70\, \dot{Ca})$.
4) Nadelförmig-krystallinischer Tremolit
   $(0,32\, \dddot{Al};\ 1,20\, \dot{H};\ 11,85\, \dot{Ca})$,

welche Mineralien alle eine der Amphibol-Formel entsprechende Zusammensetzung haben. Ihre mineralogische Ver-

schiedenheit wird dadurch bedingt, dafs in ihnen 1) *mehr oder weniger Kieselerde durch Thonerde*, 2) *mehr oder weniger Kalkerde durch Talkerde*, und 3) *mehr oder weniger Talkerde durch Wasser vertreten ist*. Als extreme Glieder dieser Reihe haben wir einerseits ein *grofsblättrig-krystallinisches*, andererseits ein *nadelförmig-krystallinisches* bis *späthig-krystallinisches* [1]) Gebilde. Halten wir dieses Resultat einstweilen fest; wir werden später darauf zurückkommen.

Dritte Gruppe. (Strahlig-blättrige Talke. Anthophyllite.)

Die Anthophyllite lassen sich, ihrer Zusammensetzung nach, als *eisenoxydulreiche Talke* betrachten. Durch ihr strahlig-blättriges krystallinisches Gefüge schliefsen sie sich dem strahlig-blättrigen Talk (11) an. Vor Kurzem gelang es mir, ein sehr charakteristisches Stück des Kongsberger Anthophyllit zu erhalten. Den stumpfen Winkel des Prismas ∞P fand ich an einem Spaltungsstückchen in mehrfach wiederholten Messungen $= 125^\circ\ 28'$, an einem anderen Spaltungsstückchen $= 125^\circ\ 31'$, und an einem dritten $= 125^\circ\ 35'$. Im Mittel läfst sich also $M : M$ sehr nahe $= 125^\circ\ 30'$ annehmen. In einigen älteren Lehrbüchern findet sich dieser Winkel auch genau so angegeben. Später hat man angenommen, dafs die Prismen-Winkel des Anthophyllit und der Hornblende ($M : M = 124^\circ\ 30'$) identisch seyen. Diefs ist aber bestimmt nicht der Fall, wenigstens nicht beim Kongsberger Anthophyllit. Letzterer kann zugleich als Norm für die den wirklichen Anthophylliten zukommende eigenthümliche Art der inneren krystallinischen Structur betrachtet werden. Der Anthophyllit von Kongsberg besitzt, aufser den beiden gewöhnlichen Blätterdurchgängen parallel den Flächen des Haupt-Prismas, noch zwei andere Blätterdurchgänge, einen orthodiagonalen und einen klinodiagonalen. Der orthodiagonale Durchgang tritt sehr entschieden hervor; in *dieser* Richtung ist es, in welcher

1) Der hier ebenfalls — mitunter in grofsen scharf ausgebildeten Krystallen — vorkommende normale Tremolit.

der Anthophyllit so ausgezeichnet blättrig erscheint. Bei näherer Untersuchung dieses blättrigen Gefüges fand ich, dafs dasselbe kaum von blofser Spaltbarkeit herrühren dürfte, sondern dafs es höchstwahrscheinlich — wenigstens zugleich — durch an einander gewachsene tafelförmige Individuen, welche nach den Flächen $\infty P \infty$ ausgedehnt sind, veranlafst wird [1]).

Theils wegen Mangels an Material, theils wegen Mangels an Zeit, ist es mir nicht möglich gewesen, einen Anthophyllit zu analysiren; doch will ich wenigstens hier einiger der älteren Anthophyllit-Analysen gedenken.

	1.	2.	3.
Kieselerde	56,74	57,60	54,98
Thonerde		3,20	1,56
Talkerde	24,35	29,30	13,38
Kalkerde		3,55	
Eisenoxydul	13,94	2,10	9,83
Manganoxydul	2,38		1,20
Kali			6,80
Wasser	1,67	3,55	11,45
	99,08	99,30	99,20.

(1) Anthophyllit von Kongsberg, nach Vopelius; (2) Anthophyllit von Canada, nach Thomson; (3) Anthophyllit von New-York, sogenannter Hydrous Anthophyllite, nach Thomson (*Dana's Mineral., second Edit., p.* 312). Die sich nach unserer Theorie aus diesen Zusammensetzungen ergebenden Sauerstoff-Proportionen sind folgende:

1) Zwischen einer wirklichen — durch die Lage der einzelnen Molecule veranlafsten — Spaltbarkeit und einem von der Verwachsung tafelförmiger Individuen herrührenden Blätterdurchgange, dürfte noch in vielen anderen Fällen schwer zu unterscheiden seyn. Für mich hat die Ansicht Breithaupt's, dafs die Spaltbarkeit der Glimmer und glimmerartigen Mineralien grofsentheils von einer solchen Verwachsung bedingt werde, viel Wahrscheinliches.

$$
\begin{array}{lrl}
 & [\dddot{Si}] & (\dot{R}) \\
(1) & = 29,46 : & 13,87 \\
(2) & = 30,91 : & 14,25 \\
(3) & = 29,03 : & 12,35 \\
\hline
\text{im Mittel} & = 29,80 : & 13,49 \\
\text{berechnet} & = 29,80 : & 13,24
\end{array}
\Bigg\} = (\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2.
$$

Bei der Analyse des Kongsberger Anthophyllit von Vopelius ist zu bemerken, dafs ein kleiner Theil des als Oxydul angegebenen Eisens als Oxyd vorhanden seyn dürfte. Ferner wurde der Wassergehalt zu niedrig gefunden. Hr. Richter erhielt beim oxydirenden Glühen desselben einen Gewichtsverlust von 1,41 Proc., so dafs der Wassergehalt bei der beträchtlichen Menge des vorhandenen Eisens — das geglühte Pulver war ganz dunkelbraun davon gefärbt — bedeutend höher ausfallen mufs. Nehmen wir etwa 12 Proc. Eisenoxydul an, so ergiebt sich ein Wassergehalt von 2,74 Proc. Der nordamerikanische Anthophyllit von Canada scheint dem Kongsberger in seinem äufseren Charakter sehr ähnlich zu seyn; wenigstens stimmen die von Dana in der zweiten Ausgabe seiner Mineralogie, S. 372, für die Species Anthophyllit gegebenen äufseren Merkmale vollkommen mit denen des Kongsberger Minerals überein. In der kürzlich erschienenen dritten Ausgabe seiner Mineralogie findet man den Anthophyllit der Hornblende beigezählt. Der durch seinen grofsen Wassergehalt ausgezeichnete Anthophyllit von New-York hat, nach Dana, eine faserig blättrige Textur, weifse bis grünlich gelbe Farbe und ein spec. Gew. = 2,91. Auf den Kobaltgruben bei Skutterud in Norwegen findet sich ein Anthophyllit, oder doch ein anthophyllitartiges Mineral von spargelgrüner bis schmutzig ölgrüner Farbe und strahlig-krystallinischem Gefüge. Hr. Richter fand den Gewichtsverlust beim Glühen desselben = 2,23. Genau denselben Glühverlust gab ein anthophyllitartiges Mineral aus der Kongsberger Gegend. Da der Eisengehalt beider Mineralien, wie sich aus der Farbe ihrer geglühten Pulver ergiebt, nur gering seyn

dürfte, so mag ihr wirklicher Wassergehalt ungefähr 2,5 Proc. betragen.

Vierte Gruppe. (Späthig-krystallinische Talke.)

Ich habe zwei Talke analysirt, welche zu dieser Gruppe gezählt werden können. Sie besitzen nicht das blättrige Gefüge der gewöhnlichen krystallinischen Talke, sondern sind von der Art, die man früher mit dem Namen »verhärteter Talk« (z. Th.) zu belegen pflegte.

13. *Talk von Fenestrelles* in Piemont. Von licht grünlich weifser Farbe und, selbst in zolldicken Stücken, stark durchscheinend. Was dieses Mineral besonders auszeichnet, ist seine Spaltbarkeit in zwei sich annähernd unter dem Winkel des Amphibol-Prismas schneidenden Richtungen, in der einen Richtung weniger deutlich als in der anderen. Genauer läfst sich dieser Winkel, wegen des Fettglanzes und der mehr oder weniger unebenen Oberfläche der Spaltungsstücke, nicht bestimmen. Spec. Gew. = 2,79 (2,785 — 2,786).

	(XXIII.)	Sauerstoff.	(XXIV.)	Sauerstoff.
Kieselerde	61,96	32,172	62,29	32,343
Thonerde			0,15	0,070
Talkerde	31,02	12,408	31,55	12,620
Eisenoxydul	1,47	0,327	1,22	0,271
Wasser	4,92	4,373	4,83	4,293
	99,37		100,04.	

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(XXIII.)	= 32,17 :	0,00 :	12,74 :	4,37
(XXIV.)	= 32,34 :	0,07 :	12,89 :	4,29.

Bei der Analyse (XXIII.) wurde die kleine Menge Thonerde nicht vom Eisenoxyd geschieden.

14. *Verhärteter Talk von Glocknitz* (Gloggnitz?) bei Wien. Dem vorhergehenden Minerale so ähnlich, dafs er kaum davon zu unterscheiden ist. In dem von mir untersuchten Stücke waren Schwefelkieskrystalle eingewachsen. Spec. Gew. = 2,78 (2,784 — 2,785.)

	(XXV.)	Sauerstoff.	(XXVI.)	Sauerstoff.
Kieselerde	62,47	32,436	62,69	32,535
Thonerde	0,13	0,061	0,12	0,056
Talkerde	32,08	12,832	32,41	12,964
Eisenoxydul	0,47	0,104	0,39	0,087
Wasser	4,78	4,249	4,70	4,178
	99,93.		100,31 (Rr).	

Sauerstoff-Proportionen:

$$
\begin{array}{lcccc}
 & \dddot{\text{Si}} & \dddot{\text{Al}} & \dot{\text{R}} & \dot{\text{H}} \\
(\text{XXV.}) & = 32{,}44 : & 0{,}06 : & 12{,}94 : & 4{,}25 \\
(\text{XXVI.}) & = 32{,}54 : & 0{,}06 : & 13{,}05 : & 4{,}18.
\end{array}
$$

Sowohl dieser Talk wie auch der vorhergehende entsprechen in ihrer Zusammensetzung äufserst nahe einem Atom-Verhältnisse von $\dddot{\text{Si}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 5 : 6 : 2$, welches, nach der *älteren Theorie*, zu der schon für einige blättrig-krystallinische Talke (s. erste Gruppe) aufgestellten Formel

$$3\,\dot{\text{R}}\,\dddot{\text{Si}} + \dot{\text{R}}^3\,\dddot{\text{Si}}^2 + 2\,\dot{\text{H}}$$

führt. Diese Formel erfordert ein Sauerstoff-Verhältnifs von 32,5 : 13,0 : 4,33. Im Sinne der *neueren Theorie* erhalten wir die Sauerstoff-Proportionen:

	Gefunden. $\dddot{\text{Si}}$	$(\dot{\text{R}})$	Ber. $(\dot{\text{R}})$	Diff.
(XXIII.)	= 32,17 :	14,20	14,30	÷ 0,10
(XXIV.)	= 32,39 :	14,32	14,39	÷ 0,07
(XXV.)	= 32,48 :	14,36	14,44	÷ 0,08
(XXVI.)	= 32,58 :	14,44	14,48	÷ 0,04

und somit die *Amphibol-Formel.*

Fünfte Gruppe. (Dichte krystallinische Talke.)

Zu dieser Gruppe gehören besonders die Specksteine. Dafs dieselben keineswegs amorph, sondern durchaus krystallinisch sind, davon überzeugt man sich leicht durch eine mikroskopische Untersuchung mit polarisirtem Lichte. Sie bestehen aus einer lockeren (porösen) Zusammenhäufung krystallinischer Partikel, deren optische Axen in verschiedenen Richtungen liegen. Diesem Umstande ist wohl der

sehr geringe Grad ihrer Pellucidität beizumessen, welcher dieselben, so wie der Mangel der Spaltbarkeit, von den Talken der vorigen Gruppe unterscheidet.

15. *Speckstein von Wunsiedel.* Es erschien mir von Interesse, mehrere Arten des Wunsiedeler Specksteins zu analysiren.

	(XXVII.)	Sauerstoff.	(XXVIII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	62,03	32,208	61,98	32,182
Thonerde			Spur	
Talkerde	31,44	12,576	31,17	12,468
Eisenoxydul	1,88	0,418	1,48	0,329
Wasser	4,96	4,409	4,81	4,276
	100,31 (Rr).		99,44.	

	(XXIX.)	Sauerstoff.	(XXX.)	Sauerstoff.
Kieselerde	62,07	32,229	62,35	32,374
Thonerde	0,39	0,187	Spur	
Talkerde	31,13	12,452	31,32	12,528
Eisenoxydul	1,69	0,376	1,34	0,298
Wasser	4,83	4,293	4,78	4,249
	100,11.		99,79.	

(XXVII.) ein im Handel vorkommender formloser Speckstein von grünlich weifser Farbe. Spec. Gewicht = 2,79 (2,787 — 2,788). (XXVIII.) ein nierenförmiger Speckstein; (XXIX.) ein Speckstein in Quarz-Afterkrystallen, und (XXX.) ein solcher in Bitterspath-Afterkrystallen (Rhomboëdern).

16. *Speckstein aus Parma* (aus dem Nivia-Thal). Nierenförmig. Von dem Wunsiedeler Specksteine sich durch gröfsere Pelluciditât, Festigkeit und lauchgrüne Farbe unterscheidend.

	(XXXI.)	Sauerstoff.
Kieselerde	62,18	32,285
Talkerde	30,46	12,184
Eisenoxydul	2,53	0,562
Wasser	4,97	4,418
	100,14 (Rr).	

17. *Agalmatolith aus China.* Ein gewöhnlicher chinesischer Bildstein von ölgrüner Farbe. Spec. Gew. = 2,78

	(XXXII.)	Sauerstoff.	(XXXIII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	61,48	31,922	62,30	32,348
Thonerde			0,06	0,028
Talkerde	31,27	12,508	31,32	12,528.
Eisenoxydul	1,65	0,367	1,62	0,360
Wasser	4,86	4,320	4,89	4,347
	99,26		100,19.	

Rückblick auf die fünfte Gruppe. Die hier angeführten Mineralien ergeben folgende Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(XXVII.)	= 32,21	0,00	12,99	4,41
(XXVIII.)	= 32,18	0,00	12,80	4,25
(XXIX.)	= 32,23	0,19	12,83	4,29
(XXX.)	= 32,37	0,00	12,83	4,25
(XXXI.)	= 32,29	0,00	12,75	4,42
(XXXII.)	= 31,92	0,00	12,88	4,32
(XXXIII.)	= 32,35	0,03	12,89	4,35

Ein Blick auf diese Zusammenstellung genügt, um zu zeigen, dafs alle diese Mineralien im Wesentlichen vollkommen gleich zusammengesetzt sind, und dafs sie sämmtlich, im Sinne der *älteren Theorie,* der Formel

$$3\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dot{H}$$

im Sinne der *neueren Theorie* aber der damit identischen *Amphibol-Formel* entsprechen.

Aeltere Analysen von Specksteinen. Die Wassergehalte verschiedener Specksteine finden wir von verschiedenen Analytikern sehr abweichend angegeben.

1)	Sp. von Wunsiedel, nach Klaproth	5,50 Proc.
2)	Sp. von ebendaher, nach Bucholz	5,50 »
3)	Sp. von ebendaher, nach Lychnell	3,61 »
4)	Sp. aus Nordamerika, nach Dewey	15,00 »
5)	Sp. von Åbo, nach Tengström	2,71 »
6)	Sp. von Sala, nach Lychnell	0,00 »
7)	Sp. vom Mont Canegou, nach Dems.	0,00 »
8)	Sp. von Schottland, nach Demselben	0,00 »
9)	Agalm. aus China, nach Demselben	0,00 »
10)	Ag. von ebendaher, nach Wackenroder	3,48 »
)	Ag. von ebendaher, nach Schneider	0,78 »

Bei den meisten dieser Analysen, namentlich bei 1 bis 3, 6 bis 9 und 11, wurde der Wassergehalt nachweislich unrichtig bestimmt. Ob diefs auch hinsichtlich der übrigen Analysen gelte, kann nur durch wiederholte Untersuchungen entschieden werden. Die von mir untersuchten Specksteine und der Agalmatolith verloren ihr chemisch gebundenes Wasser eben so schwer wie die blättrigen Talke.

Sechste Gruppe. (Amorphe Talke.)

Zu dieser Gruppe müssen wir die Meerschaume zählen, welche sich im polarisirten Lichte gröfstentheils wie vollkommen amorphe Massen verhalten. Bei den Analysen der folgenden Meerschaume wurde sowohl auf das Aussuchen reiner Stücke, als auch auf die Analyse selbst die gröfstmögliche Sorgfalt verwendet. Die Bestimmungen des chemisch gebundenen Wassers und der Kohlensäure geschahen nach den in der Einleitung angegebenen Methoden.

18. *Meerschaum aus der Türkey.*

	(XXXIV.)	Sauerstoff.	(XXXV.)	Sauerstoff.
Kieselerde	61,17	31,761	61,49	31,927
Talkerde	28,43	11,372	28,13	11,252
Kalkerde			0,60	0,175
Eisenoxydul	0,06	0,013	0,12	0,027
Kohlensäure	0,67	0,487	0,67	0,487
Wasser	9,83	8,738	9,82	8,729
	100,16		100,83 (Rr).	

Bringt man die Kohlensäure nebst einem entsprechenden Theil Talkerde (als $\dot{Mg}\ddot{C}$) in Abrechnung, so erhält man folgende Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(XXXIV.) =	31,76 :	11,14 :	8,74
(XXXV.) =	31,93 :	11,21 :	8,73.

19. *Meerschaum aus Griechenland.*

	(XXXVI.)	Sauerstoff.
Kieselerde	61,30	31,829
Talkerde	28,39	11,356
Eisenoxydul	0,08	0,018
Kohlensäure	0,56	0,407
Wasser	9,74	8,658
	100,07.	

Die sich unter gleicher Abrechnung von $\dot{M}g\ \ddot{C}$ ergebende Sauerstoff-Proportion ist:

(XXXVI.) = 31,83 : 11,17 : 8,66.

20. *Meerschaum von unbekanntem Fundorte.* Als orientalischer Meerschaum in den Handel gekommen.

	(XXXVII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	58,20	30,219
Talkerde	27,73	11,092
Kalkerde	1,53	0,437
Kohlensäure	2,73	1,982
Wasser	9,64	8,568
	99,83 (Rr).	

Sauerstoff-Proportion:

(XXXVII.) = 30,22 : 10,54 : 8,57.

21. *Meerschaum von unbekanntem Fundorte.*

	(XXXVIII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	60,45	31,388
Thonerde	0,11	0,051
Talkerde	28,19	11,276
Eisenoxydul	0,09	0,020
Kohlensäure	1,74	1,265
Wasser	9,57	8,507
	100,15.	

Sauerstoff-Proportion:

$\dddot{Si}$ $\dddot{Al}$ $\dot{R}$ $\dot{H}$

(XXXVIII.) = 31,39 : 0,05 : 10,66 : 8,51.

Bei diesem Meerschaume wurde der Wassergehalt nicht durch den Versuch bestimmt, sondern gleich dem Mittel aus den vorhergehenden Analysen angenommen.

Rückblick auf die sechste Gruppe. Die gefundenen Sauerstoff-Proportionen sind:

18) Meerschaum aus d. Türkey $\begin{cases} = 31{,}76 : 0{,}00 : 11{,}14 : 8{,}74 \\ = 31{,}93 : 0{,}00 : 11{,}21 : 8{,}73 \end{cases}$
19) M. aus Griechenland $= 31{,}83 : 0{,}00 : 11{,}17 : 8{,}66$
20) M. v. unbekanntem Fundort $= 30{,}22 : 0{,}00 : 10{,}54 : 8{,}57$
21) M. v. unbekanntem Fundort $= 31{,}39 : 0{,}05 : 10{,}66 : 8{,}51$.

Diese Proportionen führen, wenn wir sie im Sinne der *älteren Theorie* betrachten, durchaus zu keiner annehmbaren Formel. Man hat früher für den Meerschaum vorschlagsweise die Formel

$$\dot{M}g\,\dddot{S}i + \dot{\text{H}}$$

aufgestellt, welche ein Sauerstoff-Verhältnifs von $\dddot{S}i : \dot{R} : \dot{\text{H}} = 3 : 1 : 1$

$$= 32{,}00 : 10{,}67 : 10{,}67$$
$$\text{oder} = 30{,}00 : 10{,}00 : 10{,}00$$

verlangt. Die Analysen weichen jedoch zu sehr hiervon ab, als dafs die Annahme desselben, wenigstens in den vorliegenden Fällen, zulässig wäre.

Aus dem Gesichtspunkte der *neueren Theorie* betrachtet, gestalten sich die obigen Sauerstoff-Proportionen, wie folgt.

	Gefunden. $\dddot{S}i$	$(\dot{R})$	Ber. $(\dot{R})$.	Diff.
18) Meerschaum aus d. Türkey	= 31,76 :	14,05	14,12	+ 0,07
	= 31,93 :	14,12	14,19	÷ 0,07
19) M. aus Griechenland	= 31,83 :	14,06	14,15	+ 0,09
20) M. v. unbekanntem Fundort	= 30,22 :	13,39	13,43	÷ 0,04
21) M. v. unbekanntem Fundort	= 31,42 :	13,50	13,97	÷ 0,47.

Folglich erhalten wir auch für den Meerschaum auf das Entschiedenste die Sauerstoff-Proportion $\dddot{S}i : (\dot{R}) = 9 : 4$, welche durch die *Amphibol-Formel*

$$(\dot{R})\,\dddot{S}i + (\dot{R})^3\,\dddot{S}i^2$$

ausgedrückt wird.

Aeltere Meerschaum-Analysen. Die Angaben Klaproth's und Berthier's, nach welchen gewisse Meerschaume 20 bis 25 Proc. Wasser enthalten sollen, haben wohl ohne

Zweifel in einer nicht hinreichenden Austrocknung des überaus hygroskopischen Minerals ihren Grund. Lychnell fand den levantischen Meerschaum zusammengesetzt aus:

		Sauerstoff.
Kieselerde	60,87	31,606
Talkerde	27,80	11,120
Wasser	11,29	10,036
Eisenoxyd und Thonerde	0,09	
	100,05.	

Diese Analyse ist jedenfalls mit dem Fehler behaftet, dafs der Kohlensäuregehalt, welcher keinem Meerschaume gänzlich zu fehlen scheint, nicht bestimmt wurde. Nehmen wir jedoch an, dafs der von Lychnell analysirte Meerschaum frei von Kohlensäure war, so würde seine Zusammensetzung ziemlich nahe der Formel

$$\dot{M}g\,\dddot{S}i + \dot{H}$$

entsprechen. Aber selbst in dem Fall, dafs es Meerschaume von solcher Zusammensetzung gebe, würde diefs mit der Theorie des polymeren Isomorphismus nicht im Widerstreit stehen; denn das jener Formel entsprechende Sauerstoff-Verhältnifs $\dddot{S}i : \dot{R} : \dot{H} = 3 : 1 : 1$ gestaltet sich nach jener Theorie zu $\dddot{S}i : (\dot{R}) = 3 : 1\frac{1}{3} = 9 : 4$, welches die der *Amphibol-Formel* entsprechende Proportion ist.

Siebente Gruppe. (Amphibole.)

Schon vor längerer Zeit habe ich gezeigt [1]), dafs die Analysen verschiedener thonerdehaltiger Hornblenden, von v. Bonsdorff und Kudernatsch, nur unter der Bedingung zur Amphibol-Formel führen, wenn $3\dddot{A}l$ isomorph mit $2\dddot{S}i$ gesetzt wird. Diese Hornblenden enthalten folgende Quantitäten Thonerde.

	Thonerde.
1) Lichter Grammatit von Åker	4,32 Proc.
2) Dunkler Grammatit von Åker	13,94 »

1) Diese Ann. Bd. 70, S. 549.

	Thonerde.
3) Hornblende von Nordmark	7,48 Proc.
4) Pargasit von Nordmark	11,48 »
5) Hornblende von Pargas	12,18 »
6) Uralit vom Baltym-See	4,56 »
7) Hornblende von Kongsberg	4,31 »
8) Hornblende von la Prese	11,88 »

In den Hornblenden 1—4 fand v. Bonsdorff zugleich kleine Mengen Wasser (0,44—0,61 Proc.); doch dürfte es zweifelhaft seyn, ob dieselben ganz richtig bestimmt sind. Die meist charakteristischen Hornblenden, welche sich durch ihren hohen Kalk- und Eisenoxydul-Gehalt auszeichnen, scheinen niemals Wasser zu enthalten.

Eines amphibolartigen Minerals müssen wir hier noch besonders gedenken. Es ist der *Krokydolith* Hausmann's. Eine Deutung der Zusammensetzung dieser interessanten Species und ihres eigenthümlichen Verhältnisses zum Arfvedsonit wurde von mir bereits in Liebig's, Poggendorff's und Wöhler's Handwörterbuch der Chemie (Bd. 4 S. 628—630) gegeben. Ich erlaube mir, das Hauptsächlichste davon hier herauszuheben.

Nach Stromeyer's Analysen besteht der Krokydolith aus:

	(1.)	Sauerstoff.	(2.)	Sauerstoff.
Kieselerde	50,81	26,382	51,64	26,813
Eisenoxydul	33,88	7,529	34,28	7,596
Talkerde	2,32	0,928	2,64	1,056
Kalkerde	0,02	0,006	0,05	0,014
Natron	7,03	1,798	7,11	1,819
Manganoxydul	0,17	0,038	0,02	0,004
Wasser	5,58	4,960	4,01	3,564
	99,81.		99,75.	

Sauerstoff-Proportionen:

$$\dddot{Si} \quad \dot{Fe} \quad \dot{Na}, \dot{Mg} \quad \dot{H}$$

$$(1) = 26,38 : 7,53 : 2,77 : 4,96$$

$$(2) = 26,81 : 7,60 : 2,89 : 3,56$$

oder

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(1)	= 26,38 :	10,30 :	4,96
(2)	= 26,81 :	10,49 :	3,56
im Mittel	= 26,60 :	10,40 :	4,26.

Halten wir uns an die mittlere Sauerstoff-Proportion, so entspricht diese nach der *älteren Theorie* sehr nahe der Formel

$$4\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dot{H}$$

deren Sauerstoff-Verhältnifs ausgedrückt werden kann durch die Proportion:

$$26,50 : 10,30 : 4,42.$$

Bei Anwendung der *neueren Theorie* zur Deutung der Zusammensetzung des Krokydolith erhalten wir die Sauerstoff-Proportionen:

	Gefunden.		Ber.	Diff.
	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	
(1)	= 26,38 :	11,95	11,72	+ 0,23
(2)	= 26,81 :	11,68	11,91	÷ 0,23
im Mittel	= 26,60 :	11,82	11,82	0,00.

deren mittlerer Werth mit gröfster Schärfe zur *Amphibol-Formel*

$$(\dot{R})\dddot{Si} + (\dot{R})^3\dddot{Si}^2$$

führt. Betrachten wir die von der älteren Theorie für den Krokydolith aufgestellte Formel näher, so finden wir, dafs sie einem Atom-Verhältnisse von $\dddot{Si} : \dot{R} : \dot{H} = 6 : 7 : 3$ entspricht. Nach der neueren Theorie wird dieses Verhältnifs, indem wir $3\dot{H} = 1\dot{R}$ setzen, umgewandelt in $\dddot{Si} : (\dot{R}) = 6 : 8 = 3 : 4$, welches das Atom-Verhältnifs für die Amphibole ist. Beide Formeln sind also *identisch.*

Durch Anwendung der Theorie des polymeren Isomorphismus sind wir zu dem interessanten Resultate gelangt, dafs der Krokydolith auch *chemischerseits* zu den Amphibolen zu rechnen sey. In Bezug auf seine äufseren Charaktere ist die innige Verwandtschaft des Krokydolith mit den Hornblenden dadurch dargethan, dafs derselbe, wie Hausmann bekanntlich gezeigt hat, im Norwegischen Zir-

konsyenit mit Arfvedsonit (einer Eisenoxydul-Natron-Hornblende) innig verwachsen vorkommt, und vollkommene Uebergänge in denselben bildet. Wie sich verhalten: Cordierit zu Aspasiolith, Olivin zu Serpentin, harter Malakolith zu weichem Malakolith, u. s. w., so verhält sich auch Arfvedsonit zu Krokydolith. Derselbe ist als ein Arfvedsonit zu betrachten, in welchem ein gewisser Theil der Talkerde (und des Eisenoxyduls) durch Wasser ersetzt ist.

Noch habe ich hier ein zur Klasse der Amphibole gehöriges Mineral anzuführen, welches von Hrn. Richter analysirt wurde.

22. *Tremolitartiges Mineral von Reichenstein* in Schlesien. Von der Grube Reicher Trost. Es bildet blättrig strahlige Massen von grünlich weifser Farbe. Die einzelnen Strahlen sind, ihrer Länge nach, in einer Richtung vollkommen spaltbar. Auf diesem Haupt-Blätterdurchgange steht eine zweite Spaltungsrichtung senkrecht, die aber gewöhnlich nur in Spuren vorhanden ist. Die Schneidungslinie beider Spaltungsrichtungen liegt der Längenaxe der Strahlen — wenigstens annähernd — parallel. Auf dem deutlichen Blätterdurchgange besitzt das Mineral Seidenglanz, auf dem undeutlichen zeigt es sich matt.

	(XXXIX.)	Sauerstoff.
Kieselerde	58,89	30,578
Thonerde	0,67	0,313
Talkerde	23,37	9,348
Kalkerde	9,57	2,734
Eisenoxydul	3,79	0,842
Wasser	3,60	3,197
	99,89 (Rr).	

Sauerstoff-Proportion:

$$\text{(XXXIX.)} \quad \dddot{Si} : \dddot{Al} : \dot{R} : \dot{H} = 30,58 : 0,31 : 12,92 : 3,20$$

Nach der *älteren Theorie* läfst sich hieraus keine Formel bilden. Die *neuere Theorie* giebt uns die Sauerstoff-Proportion:

$$\dddot{Si} : (\dot{R}) \qquad (\dot{R})$$
$$30,79 : 13,99 \quad 13,68 \quad + 0,31$$

und folglich auch für dieses Mineral die *Amphibol-Formel.*

b) *Augitische Talke und Augite.*

Erste Gruppe. (Blättrig-krystallinische Talke.)

23. *Talk von Gastein.* Ein schaalig blättriger Talk von lauchgrüner bis ölgrüner, mehr oder weniger dunkler Farbe, welcher die Hauptmasse eines Talkschiefers bei Hof Gastein bildet.

	(XL.)	Sauerstoff.	(XLI.)	Sauerstoff.
Kieselerde	51,06	26,512		
Thonerde	5,37	2,509		
Eisenoxyd	3,13	0,939	3,52	1,056
Eisenoxydul	4,68	1,040	4,26	0,946
Talkerde	28,46	11,384		
Wasser	7,28	6,470		
	99,98 (Rr.)			

	(XLII.)	Sauerstoff.	(XLIII.)
Kieselerde	49,74	25,827	50,81
Thonerde	5,72	2,672	4,53
Eisenoxyd	3,20	0,960	7,58
Eisenoxydul	6,12	1,360	
Talkerde	27,32	10,928	31,65
Wasser	7,85	6,978	4,42
Kupferoxyd	0,30		98,99 (Rr).
	100,25.		

Die Analyse (XL.) stellte Hr. Richter mit sorgfältig ausgesuchten Stücken an, welche nach dem Pulvern geschlemmt wurden. Das Eisenoxyd wurde durch zwei Versuche bestimmt. Bei der Analyse (XLII.) war das Schlemmen versäumt worden, weshalb kleine Mengen von Kupferkies und wahrscheinlich auch Magnetkies beigemengt blieben. Die Analyse (XLIII.) betrifft den ganzen Schiefer, welcher nicht blofs lichtere und dunklere, sondern auch *härtere* und *weichere* Parthien enthält. Eisenoxyd und Eisenoxydul wurden hier nicht getrennt.

Sauerstoff-Proportionen:

(XL.) $= 26{,}51 : 3{,}45 : 12{,}42 : 6{,}47$
(XLI.) $= 26{,}51 : 3{,}57 : 12{,}33 : 6{,}47$
(XLII.) $= 25{,}83 : 3{,}63 : 12{,}22 : 6{,}98$

Diese

Diese Zahlen entsprechen *annäherungsweise* einem einfacheren Sauerstoff-Verhältnisse von 8 : 1 : 4 : 2, welches man auch schreiben kann

$$26{,}00 : 3{,}25 : 13{,}00 : 6{,}50$$

und lassen sich daher im Sinne der *älteren Theorie* ausdrücken durch die Formel

$$\dot{R}^3 \dddot{Si} + 3\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si} + 6\dot{\bar{H}}.$$

Wenden wir dagegen die *neuere Theorie* zur Auffassung der chemischen Constitution dieses Minerals an, so gestalten sich die Sauerstoff-Verhältnisse zu

	Gefunden.		Ber.	Diff.
	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	
(XL)	$=$ 28,81 :	14,58	14,42	$+$ 0,16
(XLI.)	$=$ 28,89 :	14,49	14,45	$+$ 0,04
(XLII.)	$=$ 28,25 :	14,54	14,13	$+$ 0,41.

und entsprechen also sehr nahe

$$(\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$$

d. h. der *Augit-Formel.* Vergleicht man die Analyse des gemengten Schiefers (XLIII.) mit denen des ausgesuchten Talkes, so scheint es fast, als ob der ganze Schiefer sich in seiner Zusammensetzung nicht erheblich von einer solchen Formel entferne, und dafs nur der verschiedene Wassergehalt die verschiedene Härte seiner Gemengtheile verursache.

Zweite Gruppe. (Späthig-krystallinische Talke.)

Zwischen dieser und der vorhergehenden Gruppe eine scharfe Gränze zu ziehen, ist nicht möglich. Auch die Talke, welche ich zur zweiten Gruppe gerechnet habe, sind mehr oder weniger blättrig. Ihre Blätter pflegen aber spröder und fester mit einander verwachsen zu seyn, als diefs bei einem Talke, wie der von Gastein, der Fall ist.

24. *Talk-Diallag von Presnitz.* Aus den an wasserhaltigen Talksilicaten so reichen Magneteisensteingruben von Engelsburg bei Presnitz in Böhmen. Das Mineral ist von weifser Farbe mit einem Stich ins Oelgrüne; läfst sich

in einer Richtung sehr vollkommen spalten, in einer zweiten darauf senkrechten weniger vollkommen, aber ziemlich deutlich. Auf den Spaltungsflächen der ersten Art ist es perlmutterglänzend bis wachsglänzend, auf denen der anderen Art schimmernd bis matt.

	(XLIV.)	Sauerstoff.	(XLV.)	Sauerstoff.
Kieselerde	58,46	30,354	58,60	30,427
Thonerde	0,09	0,042	0,06	0,028
Talkerde	32,83	13,132	32,07	12,828
Kalkerde	0,61	0,174	0,81	0,231
Eisenoxydul	1,09	0,242	1,01	0,224
Manganoxydul			0,39	0,087
Wasser	6,56	5,831	6,56	5,831
	99,64.		99,50.	

Bei der Analyse (XLIV.) wunde das Manganoxydul, wegen seiner geringen Menge, nicht besonders bestimmt. Es blieb theils bei dem Eisen, theils bei der Talkerde[1]).

Sauerstoff-Proportionen:

$$\begin{array}{ll} & \dddot{\text{Si}} \quad \dddot{\text{Al}} \quad \dot{\text{R}} \quad \dot{\text{H}} \\ \text{(XLIV.)} & = 30{,}35 : 0{,}04 : 13{,}55 : 5{,}83 \\ \text{(XLV.)} & = 30{,}45 : 0{,}03 : 13{,}37 : 5{,}83. \end{array}$$

Nach der *älteren Theorie* entsprechend einem einfacheren Sauerstoff-Verhältnisse von 18:8:3, welches auch geschrieben werden kann:

$$31{,}00 : 13{,}78 : 5{,}17$$

und durch die Formel

$$2(\dot{\text{R}}\,\dddot{\text{Si}} + \dot{\text{R}}^3\,\dddot{\text{Si}}^2) + 3\dot{\text{H}}$$

ausgedrückt wird.

Die *neuere Theorie* giebt uns die Sauerstoff-Verhältnisse dieses Minerals, wie folgt.

1) Solche kleine Mengen und Spuren von Mangan sind noch in einigen anderen der hier beschriebenen Mineralien enthalten. Sie wurden jedoch, da ihre Abscheidung sehr zeitraubend und dennoch nur unvollkommen zu erreichen ist, meist nicht näher bestimmt. Der dadurch auf die Sauerstoff-Proportionen ausgeübte Einfluſs ist so gut wie Null.

	Gefunden.		Ber.	Diff.
	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	
(XLIV.)	$=$ 30,38 :	15,49	15,19	+ 0,30
(XLV.)	$=$ 30,47 :	15,31	15,24	+ 0,07.

Die hieraus folgende Formel ist die *Augit-Formel,* mit welcher auch, wie man sich leicht überzeugt, die von der älteren Theorie aufgestellte Formel identisch ist. Es ist nämlich das Sauerstoff-Verhältnifs 18 : 8 : 3 gleich dem Sauerstoff-Verhältnifs $\dddot{Si} : (\dot{R}) = 18 : 9 = 2 : 1$, also gleich der durch die Augit-Formel bedingten Proportion.

Diesem Talk-Diallage schliefsen sich andere Diallage an, welche man *Talk-Eisen-Diallage* nennen könnte. Analysen derartiger Augite besitzen wir von Köhler, Regnault und v. Kobell.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Kieselerde	53,74	56,41	55,84	57,19	56,81	58,00
Thonerde	1,34	—	1,09	0,70	2,07	1,33
Talkerde	25,09	31,50	30,37	32,67	29,68	29,66
Kalkerde	4,73	—	—	1,30	2,20	—
Eisenoxydul	11,51	6,56	10,78	7,46	8,46	10,14
Manganoxydul	0,23	3,30	—	0,35	0,62	1,00
Wasser	3,76	2,38	1,80	0,63	0,22	—
	100,40	100,15	99,88	100,30	100,06	100,13.

(1) Krystallisirter Diallag von der Baste, nach Köhler; (2) Bronzit von Gulsen in Steyermark, nach Regnault; (3) Bronzit aus dem Ultenthal in Tyrol, nach Demselben; (4) Bronzit aus dem Olivin des Basalts vom Stempel bei Marburg, nach Köhler; (5) Bronzit von Gulsen in Steyermark, nach Demselben; (6) Strahlig blättriger Bronzit von Ujardlersoat in Grönland, nach v. Kobell.

Bei der Vergleichung dieser Analysen mit einander findet man, dafs die Analyse (1) einen auffallenden Mangel an elektronegativen Bestandtheilen zeigt, während sie zugleich unter allen den gröfsten Eisenoxydul-Gehalt besitzt. Es ist daher wahrscheinlich, dafs der krystallisirte Diallag von der Baste einen Theil Eisen als Oxyd enthält. Auch

bei anderen Diallagen dürfte diefs, wenn auch in geringerem Grade, der Fall seyn. Halten wir uns streng an die angegebenen Zahlen, so ergeben sich aus den obigen Analysen folgende Sauerstoff-Verhältnisse im Sinne unserer Theorie.

		$[\dddot{S}]$		$(\dot{R})$
(1)	=	28,32	:	15,11
(2)	=	29,29	:	15,50
(3)	=	29,33	:	15,08
(4)	=	29,91	:	15,36
(5)	=	30,14	:	14,59
(6)	=	30,53	:	14,34
im Mittel	=	29,59	:	15,00.

Der Mangel an Säure in der Analyse (1) tritt hier noch deutlicher hervor. Ferner bemerken wir, dafs diejenigen Analysen, (5) und (6), bei denen nur sehr wenig und kein Wasser gefunden worden ist, entschieden einen Mangel an Basen zeigen. Dafs kleine Wassergehalte, auf welche man früher einen sehr geringen Werth legte, oftmals nicht genau bestimmt wurden, glaube ich annehmen zu dürfen.

An die Talk-Eisen-Diallage reihen sich die *Kalk-Talk-Eisen-Diallage*, von denen hier folgende Analysen angeführt werden mögen.

	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Kieselerde	51,25	50,05	51,34	53,20	52,60	52,07
Thonerde	3,98	2,58	4,39	2,47	3,27	2,57
Talkerde	22,88	17,24	15,69	14,91	16,43	17,81
Kalkerde	11,18	15,63	18,28	19,09	20,44	17,74
Eisenoxydul	6,75	11,98 }	8,23	8,67	5,35 }	8,73
Manganoxydul	—	— }		0,38	— }	
Wasser	3,32	2,13	2,11	1,77	1,59	1,08
	99,36	99,61	100,04	100,49	99,68	100,00.

(7) Diallag vom Traunstein im Salzburgischen, nach Regnault; (8) Diallag aus Piemont, nach Demselben; (9) Diallag aus dem Salzburgischen, nach Köhler; (10) Diallag aus dem Gabbro von Prato bei Florenz, nach

Demselben; (11) Diallag vom Ural, nach Regnault; (12) Diallag von der Baste, nach Köhler.

Bei dieser Zusammenstellung von Diallag-Analysen ist es interessant zu bemerken, wie bei den Analysen (7) bis (11) der Kalkerdegehalt im Steigen ist, während der Wassergehalt abnimmt. Dafs auch diese Diallage nur bei Annahme einer Erstattung von Kieselerde durch Thonerde und von Talkerde durch Wasser zur Augit-Formel führen, habe ich bereits früher dargethan [1]).

Dritte Gruppe. (Dichte krystallinische Talke.)

Die zu dieser Gruppe gehörigen Mineralien bestehen, ganz ähnlich wie die Specksteine, aus einer regellosen Zusammenhäufung krystallinischer Partikel. Mitunter entwickelt sich jedoch diese Krystallinität, wie z. B. beim Neolith von Arendal, zu einer etwas höheren Stufe der Ausbildung, indem mit blofsem Auge erkennbare Krystallgebilde auftreten.

25. *Neolith von Arendal.* Aus einer früher von mir publicirten Abhandlung (diese Ann. Bd. 71 S. 285) entlehne ich die folgenden Resultate. Die erste dieser Analysen betrifft einen licht grünen, die andere einen dunkel grünen Neolith.

	(XLVI.)	Sauerstoff.	(XLVII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	52,28	27,15	47,35	24,58
Thonerde	7,33	3,42	10,27	4,80
Talkerde	31,24	12,50	24,73	9,89
Eisenoxydul	3,79	0,84	7,92	1,76
Manganoxydul	0,89	0,20	2,64	0,59
Kalkerde	0,28	0,08	—	—
Wasser	4,04	3,59	6,28	5,58
	99,85.		99,19.	

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	R	$\dot{H}$
(XLVI.)	= 27,15 :	3,42 :	13,62 :	3,59
(XLVII.)	= 24,58 :	4,80 :	12,24 :	5,58.

1) Diese Ann. Bd. 70, S. 546.

Die *ältere Theorie* kann hieraus folgende einfachere Verhältnisse bilden:

8 : 1 : 4 : 1

und 10 : 2 : 5 : 2,

welche gleichbedeutend sind mit:

27,00 : 3,38 : 13,5 : 3,38

25,00 : 5,00 : 12,5 : 5,00

und also mit den gefundenen Werthen nahe übereinstimmen. Es resultiren daraus die Formeln

$$3\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + (\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + 3\dot{H})$$

$$\text{und } 4\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + (\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + 3\dot{H}).$$

Zufolge der *neueren Theorie* entsprechen die Sauerstoff-Verhältnisse:

	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	Diff.
(XLVI.)	= 29,43 :	14,82	14,73	+ 0,09
(XLVII.)	= 27,78 :	14,10	13,89	+ 0,21

mit grofser Schärfe der *Augit-Formel*.

Dieses Mineral kommt — wie in der citirten Abhandlung ausführlich beschrieben — als Product einer noch fortwährend vor sich gehenden Bildung in einer Arendaler Eisensteingrube vor. Man findet es hier theils als specksteinähnliche Masse von licht grüner bis dunkel grüner Farbe, theils in nadelförmigen Blättchen, in der Art concentrisch strahlig gruppirt, wie diefs beim Wawellit und einigen anderen Mineralien charakteristisch ist. Neolithe wie der von Arendal kommen wahrscheinlich an vielen anderen Orten vor, und sind bisher nur der Beobachtung entgangen. Diefs dürfte z. B. auf einigen Freiberger Gruben der Fall seyn, von denen ich, durch die Güte des Hrn. H. Müller, verschiedene Proben erhielt, die eine auffallende äufsere Aehnlichkeit mit dem Norwegischen Mineral besitzen.

26. *Neolith von Eisenach.* Dieses Mineral füllt Blasenräume in dem Basalt der Stoppelskuppe bei Eisenach aus. Ich fand dasselbe vor einigen Jahren, als ich diese Gegend in Begleitung meiner Collegen, der HH. Professoren

Reich und Cotta, besuchte. Der Neolith zeigt sich hier als eine theils gelblich, theils grünlich weifse Masse, mehr oder weniger — meist nur schwach — durchscheinend, im Ganzen vom Aussehen eines Specksteins oder Steinmarks. Die ganze Parthie des Basalts, in welcher der Neolith vorkommt, ist in hohem Grade zersetzt und zerklüftet. Der Basalt hat seine ursprünglich schwarze Farbe mit einer graubraunen vertauscht, und seine Härte in dem Grade eingebüfst, dafs er sich leicht mit dem Messer ritzen und schaben läfst. Allem Anscheine nach haben eindringende — wahrscheinlich mit Kohlensäure geschwängerte — Wässer diese Zersetzung bewirkt. Ob diefs Tagewässer oder Quellen waren, mufs dahingestellt bleiben. Jedenfalls aber war der durch seine zahlreichen Blasenräume poröse Basalt vorzugsweise der Wasserdurchsickerung zugänglich, und bot der Neolith-Bildung die günstigsten Verhältnisse dar.

Die Analyse dieses Minerals wurde dadurch erschwert, dafs die Bestimmung seines Wassergehalts mit grofser Vorsicht ausgeführt werden mufste, indem dasselbe eine sehr beträchtliche Quantität hygroskopisches Wasser enthält, und dabei sein chemisch gebundenes leicht verliert. Ferner erforderte das Aussuchen der zur Analyse bestimmten Stücke viel Sorgfalt, da der Neolith nicht selten fremde Mineralpartikel einschliefst. Ehe ich auf diese Umstände hinreichend aufmerksam wurde, fand Hr. Richter den Wassergehalt des Minerals = 5,37 Proc., während spätere Wasserbestimmungen sehr nahe 6,5 Proc. ergaben.

	(XLVIII.)	Sauerstoff.	(XLIX.)	Sauerstoff.
Kieselerde	51,16	26,564	51,35	26,663
Thonerde	9,61	4,488	9,02	4,213
Talkerde	29,65	11,860	30,19	12,076
Kalkerde	1,91	0,546	1,93	0,551
Eisenoxydul	0,82	0,182	0,79	0,176
Wasser	6,50	5,778	6,50	5,778
	99,65.		99,78.	

	(L.)	Sauerstoff.
Kieselerde	51,44	26,709
Thonerde	8,79	4,139
Eisenoxyd	0,88	0,264
Talkerde	31,11	12,444
Kalkerde	2,00	0,571
Wasser	6,50	5,778
	100,72 (Rr.)	

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(XLVIII.)	= 26,56 :	4,49 :	12,59 :	5,78
(XLIX.)	= 26,66 :	4,21 :	12,80 :	5,78
(L.)	= 26,71 :	4,40 :	13,02 :	5,78.

Diese Zahlen zeigen, der *älteren Theorie* gemäfs gedeutet, einige Annäherung an die einfachere Proportion

$$6:1:3:1,$$

welche gleichbedeutend ist mit

$$27{,}0 : 4{,}5 : 13{,}5 : 4{,}5$$

und einer Formel

$$2\dot{R}^3\,\dddot{Si}^2 + (\dot{R}^3\,\dddot{Si} + \ddot{Al}\,\dddot{Si} + 3\dot{H}$$

entspricht, welche symmetrische Verhältnisse mit den für den Arendaler Neolith entwickelten Formeln blicken läfst.

Die *neuere Theorie* führt uns zu den Sauerstoff-Proportionen

	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	Diff.
(XLVIII.)	= 29,56 :	14,51	14,78	÷ 0,27
(XLIX.)	= 29,47 :	14,73	14,74	÷ 0,01
(L.)	= 29,64 :	14,94	14,82	+ 0,12

und liefert uns also die *Augit-Formel* als allgemeinen Ausdruck für die chemische Constitution dieses Minerals.

Dem Eisenacher Neolith verwandte Gebilde kommen in vielen Gegenden vor. Aus der basaltreichen Gegend von Böhmisch Kamnitz, bei Tetschen, erhielt ich durch einen meiner Zuhörer, Hr. Tobisch, mehrere Proben eines unverkennbaren Neolith. Auch dieser füllt Blasenräume im Basalt aus, und hat sich hier über den inkrustirenden Zeolithen abgelagert. In einem der Stücke, welche ich besitze,

befindet sich ein gröfserer Blasenraum (ungefähr $\frac{7}{8}$ Zoll lang und $\frac{3}{4}$ Zoll weit), welcher rings von einer Zeolithkruste umzogen ist. Der Neolith liegt darüber, füllt aber nur etwa die Hälfte des Blasenraumes aus, und zeigt sich mit einer vollkommen ebenen Oberfläche, welche — früher wahrscheinlich horizontal — auf eine von der Schwerkraft bedingte Ablagerung hinzudeuten scheint. Ferner fand ich in der Freiesleben'schen Sammlung Basalt vom Gickelsberg bei Hohnstein, dessen Blasenräume ebenfalls von Zeolith inkrustirt und mit Neolith ausgefüllt sind. In derselben Sammlung befinden sich Stücke eines augitführenden Porphyrs aus der Zwickauer Gegend, in dessen Blasenräumen (meist nur von Erbsengröfse) ein Neolith in concentrischen Lagen vorkommt.

Rückblick auf die dritte Gruppe. Die ältere Theorie hat uns für die Neolithe drei Formeln gegeben:

Neolith v. d. Stoppelskuppe $= 2\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + (\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 3\dot{H})$

Lichter Neolith v. Arendal $= 3\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + (\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 3\dot{H})$

Dunkler Neolith v. daher $= 4\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + (\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 3\dot{H})$.

Die neuere Theorie drückt sämmtliche diese Verbindungen durch die umfassende Formel

$$(\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$$

aus. Beide Arten der Formeln legen uns die Entstehung der Neolithe auf eine anschauliche Weise dar. Sie sind als Auslaugungs-Produkte aus augitischen Gesteinen (Augitporphyr und Basalt) zu betrachten, und scheinen in diesen vorzugsweise dem Augite selbst ihre Entstehung zu verdanken. Die neuere Theorie läfst uns in den Neolithen einen Augit erkennen, in welchem ein Theil der Kieselerde durch Thonerde, die Kalkerde gröfstentheils durch Talkerde und letztere theilweise durch Wasser ersetzt ist. In den Formeln der älteren Theorie lesen wir, dafs die Neolithe als (Talk-) Augite gelten können, welche in bestimmten Proportionen mit einer Verbindung

$$\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 3\dot{H}$$

vereinigt sind. Diese Verbindung entpricht einem Atom-Verhältnisse von

$$\dddot{Si} : \dddot{Al} : \dot{R} : \dot{H} = 2 : 1 : 3 : 3,$$

welches im Sinne der neueren Theorie umgestaltet werden kann zu

$$[\dddot{Si}] : (\dot{R}) = 2\tfrac{2}{3} : 4$$
$$= 8 : 12$$
$$= 2 : 3.$$

und folglich der *Augit-Formel* entspricht.

Aeltere Analysen dichter krystallinischer Talke. Berthier (*Ann. d. min. T.* 6, *p.* 451. — 1821) hat einen Talk vom kleinen Bernhard analysirt, welchen er als grünlich weifse, (anscheinend) amorphe, an den Kanten durchscheinende Masse beschreibt, mit schuppig-körnigem Bruche. Er fand diesen Talk zusammengesetzt aus:

		Sauerstoff.
Kieselerde	58,2	30,22
Talkerde	33,2	13,28
Eisenoxydul	4,6	1,02
Wasser	3,5	3,11
	99,5.	

Ein solches Verhältnifs der Bestandtheile drückt die Formel

$$4\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + (2\dot{R}\dddot{Si} + 3\dot{H})$$

mit grofser Schärfe aus; denn es ergiebt sich die durch die Analyse gefundene Sauerstoff-Proportion:

$$\dddot{Si} \quad \dot{R} \quad \dot{H}$$
$$= 30,22 : 14,30 : 3,11$$

während die nach der Formel berechnete gesetzt werden kann

$$= 30,30 : 14,14 : 3,03.$$

Also auch dieser Talk enthält, wenn wir seine Zusammensetzung im Sinne der älteren Theorie betrachten, das bei den Neolithen vorkommende Formelglied $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$, und aufserdem eine wasserhaltige Verbindung $2\dot{R}\dddot{Si} + 3\dot{H}$.

Letztere entspricht einem Atom-Verhältnisse von $\dddot{Si} : \dot{R} : \dot{H}$ $= 2 : 2 : 3$, welches sich, wenn wir es nach der *neueren Theorie* auffassen, umwandelt in

$$\dddot{Si} : (\dot{R}) = 2 : 3$$

also in die *Augit-Proportion*, welche folglich auch dem ganzen Minerale zukommt. Diefs ergiebt sich auch aus der durch die Analyse gefundenen Sauerstoff-Proportion $\dddot{Si} : (\dot{R}) = 30{,}22 : 15{,}34$, welche sehr nahe wie $2 : 1$ ist

Vierte Gruppe. (Nephrite.)

• Die Nephrite bilden ein vermittelndes Glied zwischen den dichten krystallinischen Talken und den Amphibolen. Ersteren schliefsen sie sich durch ihr verworren krystallinisches Gefüge, letzteren durch ihren hohen Kalkgehalt an.

27. *Nephrit aus der Türkey.* Ein grünlich weifser Nephrit von bekannten Eigenschaften.

	(LI.)	Sauerstoff.	(LII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	57,49	29,851	57,28	29,742
Thonerde	0,67	0,313	0,68	0,318
Talkerde	25,86	10,344	25,91	10,364
Kalkerde	12,01	3,431	12,39	3,540
Eisenoxydul	1,34	0,298	1,37	0,304
Wasser	2,55	2,267	2,55	2,267
	99,92.		100,18.	

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\ddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(LI.)	= 29,85 :	0,31 :	14,07 :	2,27
(LII.)	= 29,74 :	0,32 :	14,21 :	2,27

28. *Nephrit aus Neuseeland.* Sogenannter Punamastein. Von ölgrüner Farbe.

	(LIII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	57,10	29,648
Thonerde	0,72	0,336
Talkerde	23,29	9,316
Kalkerde	13,48	3,851
Eisenoxydul	3,39	0,753
Wasser	2,50	2,222
	100,48.	

Sauerstoff-Proportion:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(LIII.)	= 29,65 :	0,34 :	13,92 :	2,22

Dafs die Zusammensetzung dieses Nephrites und des vorigen eine im Wesentlichen ganz gleiche ist, kann nicht zweifelhaft erscheinen. Von einer nach der *älteren Theorie* für diese Mineralien zu entwerfenden Formel wird später die Rede seyn. Mit Hülfe der *neueren Theorie* findet man

	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	Diff.
(LI.)	= 30,06 :	14,83	15,03	÷ 0,20
(LII.)	= 29,95 :	14,96	14,98	÷ 0,02
(LIII.)	= 29,87 :	14,66	14,94	÷ 0,28.

Beiden Nephriten kommt daher die *Augit-Formel* zu.

Aeltere Nephrit-Analysen. Die älteste Analyse dieser Art ist von Kastner (Gehlen's Journ. II., S. 459) angestellt worden. Derselbe fand einen Nephrit von unbekanntem Fundorte bestehend aus:

Kieselerde	50,50	26,22
Thonerde	10,00	4,67
Eisenoxyd	5,50	1,65
Chromoxyd	0,05	0,02
Talkerde	31,00	12,40
Wasser	2,75	2,44
	99,80.	

Diese Zusammensetzung sieht nicht wie die eines Nephrites aus. Durch seinen gänzlichen Mangel an Kalkerde wird diefs Mineral den Talken, und zwar den dichten Talken am nächsten gestellt. Dafs dasselbe Eisenoxyd und kein Eisenoxydul enthalten solle, beruht vielleicht auf einem Irrthum. Nehmen wir das Eisen als Oxydul an, so ergiebt sich das Sauerstoff-Verhältnifs:

$$[\dddot{Si}] : (\dot{R}) = 29,35 : 14,32,$$

welches der Formel

$$(\dot{R})^3 \, [\dddot{Si}]^2$$

also der Augit-Formel sehr nahe kommt.

Neuere Nephrit-Analysen sind von Damour, Schafhäutl und Rammelsberg angestellt.

	(1)	(2)	(3)
Kieselerde	58,88	58,02	54,68
Thonerde	1,56	—	—
Talkerde	22,39	27,19	26,01
Kalkerde	12,15	11,82	16,06
Eisenoxydul	—	1,12	2,15
Eisenoxyd	2,81	—	—
Manganoxyd	0,83	—	Mn 1,39
Kali	0,80	—	—
Wasser	0,27	—	0,68
	99,69	98,15	100,97.

(1) Zu einem Schmucke verarbeiteter Nephrit, nach Schafhäutl; (2) weifser Nephrit aus dem Orient, nach Damour; (3) Nephrit aus der Türkey, nach Rammelsberg. Der Wassergehalt dieser Nephrite wurde schwerlich richtig bestimmt. Wie schwierig das Wasser aus denselben entweicht, davon überzeugte ich mich noch durch einen besonderen Versuch. 5,0225 Grm. bei 300° C. vollständig getrocknetes Pulver des von mir analysirten Nephrits aus der Türkey verloren durch eine halbstündige Rothglühhitze nur 0,004 Grm., durch darauf folgendes halbstündiges Gelbglühen über der Plattner'schen Spinne aber *noch* 0,1155 Grm. Der ganze Glühverlust beträgt demnach 0,1195 Grm. wozu noch 0,0075 Grm. für Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd kommen, was im Ganzen 0,127 Grm. = 2,53 Proc. Wasser giebt.

Fünfte Gruppe. (Augite.)

In meinem Aufsatze über die chemische Constitution der Augite, Amphibole und verwandter Mineralien (diese Ann. Bd. 70, S. 545) habe ich gezeigt, dafs die von Kudernatsch analysirten Augite, nämlich:

	Thonerdegehalt.
1) Augit aus dem Fassathal	4,02 Proc.
2) Augit vom Aetna	4,85 »
3) Augit vom Vesuv	5,37 »
4) Augit von der Eifel	6,00 »
5) Augit aus dem Rhöngebirge	6,47 »

genau die Augit-Formel geben, sobald man die in ihnen vorhandenen verschiedenen Thonerdemengen polymer isomorph mit Kieselerde setzt. Dasselbe gilt von den Analysen Muir's, welche drei Hypersthene betreffen, die bis zu 4,07 Thonerde enthalten. Neuerlich ist zu diesen Analysen thonerdehaltiger Augite noch die des hellgrünen Augits gekommen, welcher einen Hauptbestandtheil des Porphyrs von Ternuay in den Vogesen ausmacht. Nach Delesse besteht derselbe aus:

Kieselerde	49,00	25,44
Thonerde	5,08	2,37
Talkerde	15,95	6,38
Kalkerde	18,78	5,37
Eisenoxydul	7,19	1,60
Wasser	2,26	2,01
	98,26	

und giebt somit ein Sauerstoff-Verhältnifs von $[\dddot{Si}]:(\dot{R}) = 27,02:14,02$.

Ich hatte gewünscht einige derartige, sogenannte »weiche Malakolithe« (Salite) zu analysiren, wie deren früher durch H. Rose (Gilb. Ann. Bd. 12, S. 51) untersucht worden sind, und in welchen derselbe Wassergehalte von 3,11 bis 4,92 Proc. nachgewiesen hat [1]), konnte mir aber kein gutes Exemplar davon verschaffen. Das einzige Stück, welches ich erhielt, befand sich offenbar in einem zersetzten Zustande. Sein Pulver brauste mit Säuren und ergab in dem durch verdünnte Säure extrahirten Zustande nur einen Wassergehalt von etwa 2,4 Proc. Ein wasserhaltiger Schwedischer Strahlstein, welchen ich analysirte, zeigte merkwürdigerweise die Zusammensetzung eines Augit. Ich wage diefs jedoch nicht eher mit Gewifsheit zu behaupten, als bis es durch Wiederholungen der Analyse, wozu es mir bis

1) Man sehe ferner hierüber Liebig, Poggendorff u. Wöhler's Handwörterb. d. Chem. Bd. 4, S. 175, wo ich gezeigt habe, dafs dieser Malakolith eine der Formel $(\dot{R})^3 \dddot{Si}^2$ entsprechende Zusammensetzung zu haben scheint.

jetzt an Zeit gebrach, aufser Zweifel gesetzt ist. Von anderen augitischen Mineralien wurden noch folgende analysirt.

29. *Bergkork aus dem Zillerthal.* Eine schneeweifse aus äufserst zarten Fäden bestehende, lockere filzartige Masse, welche durch ihre Zwischenräume so leicht ist, dafs sie auf Wasser schwimmt.

	(LIV.)	Sauerstoff.
Kieselerde	57,20	29,700
Talkerde	22,85	9,140
Kalkerde	13,39	3,826
Eisenoxydul	4,37	0,971
Wasser	2,43	2,160
	100,24.	

Sauerstoff-Proportion:

$$\text{(LIV.)} \quad \overset{\cdots}{\text{Si}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 29,70 : 13,94 : 2,16$$

Es ist diefs genau dieselbe Zusammensetzung wie die der Nephrite.

30. *Asbest von Tyrol.* Der bekannte langfaserige weifse Asbest (Amianth).

	(LV.)	Sauerstoff.
Kieselerde	57,50	29,856
Talkerde	23,09	9,236
Kalkerde	13,42	3,834
Eisenoxydul	3,88	0,862
Wasser	2,36	2,100
	100,25.	

Sauerstoff-Proportion:

$$\text{(LV.)} \quad \overset{\cdots}{\text{Si}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 29,86 : 13,93 : 2,10.$$

Hat also dieselbe Zusammensetzung wie das vorige Mineral und die Nephrite.

31. *Asbestartiges Mineral von Reichenstein* in Schlesien. Zum Theil ganz in Asbest übergehend.

	(LVI.)	Sauerstoff.
Kieselerde	55,85	28,999
Thonerde	0,56	0,262
Talkerde	23,99	9,596
Kalkerde	11,66	3,331
Eisenoxydul	5,22	1,159
Wasser	2,15	1,910
Kupferoxyd[1]	0,40	
	99,83 (Rr).	

Sauerstoff-Proportion:

$$\text{(LVI.)} \quad \overset{\cdots}{Si} : \overset{\cdots}{Al} : \dot{R} : \dot{H} = 29{,}00 : 0{,}26 : 14{,}09 : 1{,}91.$$

Folglich ebenfalls von der Nephrit-Zusammensetzung.

32. *Diopsid von Reichenstein.* Wie das vorige Mineral von der Grube Reicher Trost. Beide Mineralien bilden vollkommene *Uebergänge* in einander. Der Asbest wird allmälig dicht und bildet endlich einen vollkommenen Diopsid.

	(LVII.)	Sauerstoff.
Kieselerde	54,50	28,298
Thonerde	1,10	0,514
Talkerde	18,96	7,584
Kalkerde	21,41	6,116
Eisenoxydul	3,00	0,666
Wasser	1,19	1,067
	100,16 (Rr).	

Sauerstoff-Proportion:

$$\text{(LVII.)} \quad \overset{\cdots}{Si} : \overset{\cdots}{Al} : \dot{R} : \dot{H} = 28{,}30 : 0{,}51 : 14{,}37 : 1{,}07.$$

Dem gröfseren Kalkgehalte dieses Minerals entspricht, im Vergleich mit Asbest und Nephrit, ein geringerer Wassergehalt.

Im Sinne der *neueren Theorie* führen die Sauerstoff-Gehalte der eben angeführten Mineralien zu folgenden Proportionen:

(LIV.)

1) Wahrscheinlich von etwas beigemengtem Kupferkies herrührend.

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	Diff.
(LIV.)	=29,70 :	14,66	14,85	÷0,23
(LV.)	=29,86 :	14,63	14,93	÷0:30
(LVI.)	=29,17 :	14,72	14,59	+0,13
(LVII.)	=28,64 :	14,72	14,32	+0,40.

und erhalten folglich sämmtlich die *Augit-Formel* $(\dot{R})^3 \dddot{Si}^2$.

Aufser dem Bergkork aus dem Zillerthal (29) untersuchte ich auch ein sogenanntes »Bergleder« von ebendaher, indem ich vermuthete, dafs es eine ähnliche chemische Constitution habe, fand es aber ganz wie *Serpentin* zusammengesetzt, $=(\dot{M}g)^3 \dddot{Si}$. Dasselbe war der Fall mit einem Bergleder aus Bergens Stift in Norwegen. Zugleich will ich hierbei erwähnen, dafs auch einige bisher für »Diallag« gehaltene Mineralien nichts als Serpentin sind. Unter diesen zeichnet sich besonders ein Diallag (Diaklas) von Prato [1]) aus, welcher mit dem von Hermann beschriebenen *krystallinischen Serpentin* vom See Auschkul bei Miask grofse Aehnlickeit zeigt. In einer späteren Abhandlung werde ich hierauf zurückkommen.

c) *Talke von anderer als augitischer oder amphibolitischer Constitution.*

Unter diesen Talkarten giebt es mehrere, welche sich durch ihre Zusammensetzung den Serpentinen nähern, indem in ihren Formeln das Glied $(\dot{R})^3 \dddot{Si}$ vorkommt. Aus diesem Grunde werde ich dieselben nicht hier, sondern erst später, beim Serpentin, anführen.

33. *Neutraler kieselsaurer Hydro-Talk von Presnitz.* Die Benennung dieses Minerals wird durch die unten angegebene Zusammensetzung desselben gerechtfertigt werden. Es findet sich in den bereits oben erwähnten Magneteisensteingruben von Engelsburg bei Presnitz. Ein schöner, grofsblättrig krystallinischer Talk, der sich von dem gewöhnlichen (amphibolitischen) Talke sowohl durch seine vollkommen weifse Farbe (mit keiner Spur von einem Stiche

1) Auf der Eitquette stand »Prada«, was aber wohl ein Irrthum ist.

ins Grünliche), wie auch durch sein niedrigeres spec. Gew. = 2,48 (2,478 — 2,481) unterscheidet. Das spec. Gew. der amphibolitischen Talke (s. oben) liegt zwischen 2,69 (Talk aus Tyrol) und 2,79 (Talk von Raubjerg).

	(LVIII.)	Sauerstoff.	(LIX.)	Sauerstoff.
Kieselerde	67,81	35,209	68,01	35,313
Thonerde	—	—	0,14	0,065
Talkerde	26,27	10,508	26,58	10,632
Eisenoxydul	1,17	0,260	1,16	0,258
Wasser	4,13	3,671	4,11	3,653
	99,38.		100,00.	

	(LX.)	Sauerstoff.	(LXI.)	Sauerstoff.
Kieselerde	68,47	35,552	68,87	35,759
Thonerde	0,12	0,056	—	—
Talkerde	26,31	10,524	25,81	10,324
Eisenoxydul	1,19	0,264	1,19	0,264
Wasser	4,11	3,653	4,13	3,671
	100,20.		100,00 (Rr).	

	(LXII.)	
Kieselerde	67,95	35,282
Thonerde	0,24	0,112
Talkerde	25,54	10,216
Eisenoxydul	1,59	0,353
Wasser	4,14	3,680
	99,46 (Rr).	

Bei den Analysen (LIX.) und (LXI.) wurde die Talkerde aus dem Verluste bestimmt. Die Analyse (LXII.) betrifft einen *strahlig* blättrigen Talk von derselben Fundstätte. Derselbe bildet Gänge im Magneteisenstein, von einigen Linien bis zu mehreren Zollen Mächtigkeit. Die Strahlen stehen meist senkrecht auf den Saalbändern.

Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(LVIII.)	= 35,21 :	0,00 :	10,77 :	3,67
(LIX.)	= 35,31 :	0,07 :	10,89 :	3,65
(LX.)	= 35,55 :	0,06 :	10,79 :	3,65
(LXI.)	= 35,76 :	0,00 :	10,59 :	3,67
(LXII.)	= 35,28 :	0,11 :	10,57 :	3,68.

Nach der *älteren Theorie* erhält man hieraus, wenn man von den geringen Thonerdemengen absieht, sehr nahe das Sauerstoff-Verhältnifs $\dddot{Si} : \dot{R} : \dot{H} = 10 : 3 : 1$, welches ausgedrückt werden kann durch

$$\begin{matrix} \dddot{Si} & \dot{R} & \dot{H} \\ 35{,}50 : & 10{,}65 : & 3{,}55 \end{matrix}$$

und woraus sich zwei verschiedene Formeln bilden lassen, nämlich:

$$2\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dot{R}\dddot{Si}^2 + 3\dot{H} \quad (1)$$

$$\text{und } 8\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}\dddot{Si}^2 + 3\dot{H} \quad (2).$$

Die Formel (1) ist unzulässig, da unmöglich ein Zweidrittel-Silicat mit einem Doppel-Silicat von derselben Base verbunden seyn kann. Die Formel (2) bietet ein sehr ungewöhnliches Gliederungs-Verhältnifs dar, ist aber doch wenigstens möglich.

Bei Anwendung der *neueren Theorie* ergeben sich aus obigen Sauerstoffmengen die Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$	$(\dot{R})$	Diff.
(LVIII.)	= 35,21 :	11,99	11,74	+ 0,25
(LIX.)	= 35,36 :	12,11	11,79	+ 0,32
(LX.)	= 35,59 :	12,01	11,86	+ 0,15
(LXI.)	= 35,76 :	11,81	11,92	÷ 0,11
(LXII.)	= 35,26 :	11,80	11,79	+ 0,01.

Dieselben entsprechen entschieden einem Sauerstoff-Verhältnisse von

$$\dddot{Si} : (\dot{R}) = 3 : 1$$

und führen uns folglich zur einfachen Formel

$$(\dot{R})\dddot{Si}.$$

Aus diesem Grunde habe ich das Mineral *neutralen kieselsauren Hydro-Talk* benannt.

Betrachten wir jetzt die von der älteren Theorie für diese Talk-Species aufgestellte Formel (2) etwas näher. Sie enthält 10 Atome Kieselerde, 9 Atome $\dot{R}$ und 3 Atome Wasser, also ein Atom-Verhältnifs von $\dddot{Si} : \dot{R} : \dot{H} = 10 : 9 : 3$. Setzen wir zufolge unserer Theorie, 3 Atome Wasser

$= 1$ Atom $\dot{R}$, so erhalten wir das Atom-Verhältniſs $\dddot{Si}:(\dot{R}) = 10:10$ oder $= 1:1$. Jene Formel (2) ist daher *identisch* mit der Formel $(\dot{R})\,\dddot{Si}$.

Ein Mineral, welches — im Sinne des polymeren Isomorphismus — mit dem Talk von Presnitz verwandt seyn dürfte, ist der von Plattner analysirte *Holmit* (Holmesit). Dieses glimmerartige Mineral, welches in monoklinoëdrischen Prismen mit Winkeln von ungefähr 94° krystallisirt [1]), besteht nach Plattner aus:

		Sauerstoff.
Kieselerde	21,4	11,11
Thonerde	46,7	21,81
Eisenoxyd	4,3	1,29
Talkerde	9,8	3,92
Kalkerde	12,5	3,57
Wasser	3,5	3,11
	98,2.	

Sauerstoff-Proportion:

$$\dddot{Si} : \dddot{\bar{R}} : \dot{R} : \dot{\bar{H}}$$
$$11{,}11 : 23{,}10 : 7{,}49 : 3{,}11.$$

Setzt man $\dddot{\bar{R}}$ polymer isomorph mit $\dddot{Si}$, und $\dot{\bar{H}}$ desgleichen mit $\dot{R}$, so ergiebt sich das Sauerstoff-Verhältniſs

$$[\dddot{Si}] : (\dot{R}) = 26{,}51 : 8{,}53$$

also nahe wie $3:1$ (entsprechend $26{,}51 : 8{,}84$). Die Zusammensetzung des Holmit läſst sich daher hiernach durch die Formel $(\dot{R})\,[\dddot{Si}]$ ausdrücken.

C. **Rückblick auf die stöchiometrischen Resultate.**

Zur Darstellung der chemischen Constitution sämmtlicher hier beschriebener und in Rede stehender Mineralien gebraucht die Theorie des polymeren Isomorphismus, wie sich aus dem vorhergehenden Abschnitte ergiebt, nur drei Formeln, welche in ihrer allgemeinsten Gestalt geschrieben werden können,

1) *Dana's Mineralogy, second Ed., p.* 314.

1) $(\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$ (Amphibolitische Talke und Amphibole).

2) $(\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$ (Augitische Talke und Augite).

3) $(\dot{R}) [\dddot{Si}]$ (Neutraler kieselsaurer Hydro-Talk).

Die erste dieser Formeln ist nichts anderes als eine Combination der zweiten und dritten. Mehr als 20 durch ihre chemische Zusammensetzung verschiedene Mineralien, in denen sehr abweichende Mengen Thonerde und Wasser auftreten, erhalten die Amphibol-Formel; und für etwa 30 andere solcher Mineralien ergiebt sich die Formel des Augit. Welche Anzahl von Formeln die ältere Theorie in Anspruch nehmen mufs, um die chemische Constitution dieser etwa 50 Mineralkörper auszudrücken, wie diese Formeln zum Theil beschaffen sind, und für welche dieser Körper sie gar keine Formeln ausfindig zu machen im Stande ist, halte ich für überflüssig hier summarisch vor Augen zu legen.

Jene drei Formeln aber erhielten wir, indem wir von den, durch frühere Untersuchungen bereits wahrscheinlich gemachten Voraussetzungen ausgingen, dafs in diesen Mineralien

1) { *a*) die Thonerde als eine Säure auftrete,
b) 2 Atome $\dddot{Si}$ durch 3 Atome $\dddot{Al}$ ersetzt werden,

2) { *a*) das Wasser als eine Base auftrete,
b) 1 Atom $\dot{Mg}$ durch 3 Atome $\dot{H}$ ersetzt werde.

Die aufserordentliche Einfachheit der Resultate, zu welchen wir durch diese Voraussetzungen gelangt sind, sprechen wohl deutlich genug für die Richtigkeit dieser Voraussetzungen.

Beschäftigen wir uns jetzt mit der eigenthümlichen Constitution jener drei, und überhaupt aller von der Theorie des polymeren Isomorphismus aufgestellten Formeln etwas näher. Eine Vollkommenheit dieser Formeln ist es, dafs sie uns in einem generellen Umrisse das Wesentlichste der chemischen Zusammensetzung einer zahlreichen Mineral-Gruppe anschaulich darstellen; eine Unvollkommenheit derselben — die sie aber mit den Formeln des monomeren

Isomorphismus mehr oder weniger theilen — ist es dagegen, dafs die *speciellere* Zusammensetzung, *das Resultat der Analyse,* gewissermafsen in ihnen untergeht. Schon Berzelius machte mich auf letzteren Umstand aufmerksam, und war der Meinung, dafs diesen Formeln, wenn sie eine bestimmte *Species* ausdrücken sollen, auf irgend eine Weise noch ein näher bezeichnender Appendix beigefügt werden müsse. Diefs ist gewifs vollkommen richtig und — wie wir gleich sehen werden — leicht ausführbar. Zugleich werden wir durch diese Untersuchungen dem inneren Wesen und der *richtigen Auffassung* des polymeren Isomorphismus um ein Bedeutendes näher gebracht werden.

Betrachten wir, um von einem einfachen Beispiele auszugehen, zuerst die Formel:

$$(\dot{R})^3 \, \dddot{Si}^2.$$

Wenn 1 Atom $\dot{R}$ im strengsten Sinne des Wortes *isomorph* mit 3 Atomen $\dot{H}$ wäre, so müfsten die Verbindungen

$$\dot{R}^3 \, \dddot{Si}^2$$
$$\dot{R}^2 \, \dddot{Si}^2 + 3\dot{H} = 2\dot{R} \, \dddot{Si} + 3\dot{H}$$
$$\dot{R} \, \dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$$

und $\dddot{Si}^2 + 9\dot{H}$,

in denen wir uns das Wasser in der gedachten Weise als Base denken, *sämmtlich* eine *vollkommen gleiche* Krystallform besitzen. Diefs würde aber höchst wahrscheinlich eine unrichtige Auffassung des polymeren Isomorphismus seyn. Zuvörderst haben wir uns denselben nur als einen *Homöomorphismus* zu denken, und überdiefs noch als einen solchen, dessen Auftreten allem Anscheine nach innerhalb *engerer Gränzen* stattfindet, als diefs bei dem monomeren Isomorphismus der Fall ist. Wir wollen uns daher vor der Hand begnügen, anzunehmen, dafs die beiden Verbindungen

$$\dot{R}^3 \, \dddot{Si}^2$$

und $2\dot{R} \, \dddot{Si} + 3\dot{H}$

homöomorph seyen. Es wird sich nun fragen, in wie weit

es ausführbar sey, das allgemeine *stöchiometrische Schema* $(\dot{R})^3 \dddot{Si}^2$ für jedes der betreffenden Mineralspecies in eine Combination der beiden *stöchiometrischen Elemente*

$$\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 = a$$

$$\text{und } 2\dot{R}\ \dddot{Si} + 3\dot{H} = b$$

aufzulösen, d. h. die *chemische Formel* eines *jeden augitischen Minerals* durch $ma + nb$ auszudrücken.

Dieselbe Frage haben wir bei den amphibolitischen Mineralien zu beantworten. Bei diesen ist das *stöchiometrische Schema*

$$(\dot{R})\, \dddot{Si} + (\dot{R})^3\, \dddot{Si}^2$$

und die beiden nächstliegenden *stöchiometrischen Elemente* sind

$$\dot{R}\, \dddot{Si} + \dot{R}^3\, \dddot{Si}^2 = a$$

$$\text{und } 3\dot{R}\, \dddot{Si} + 3\dot{H} = b\ ^{1})\text{.}$$

Die zu suchende *chemische Formel* wird ebenfalls $= ma + nb$ seyn.

In Bezug auf den neutralen kieselsauren Hydro-Talk endlich ist das *stöchiometrische Schema*

$$(\dot{R})\, \dddot{Si}$$

und als *stöchiometrische Elemente* können wir annehmen

$$2\dot{R}\, \dddot{Si} = a$$

$$\text{und } \dot{R}\, \dddot{Si}^2 + 3\dot{H} = b$$

aus denen die betreffende *chemische Formel* $= ma + nb$ zu bilden seyn wird.

Zunächst wird es sich jetzt darum handeln, wenn wir einem tappenden Probiren entgehen wollen, eine sichere Methode zur Bestimmung der Coëfficienten m und n ausfindig zu machen. Diese Methode mag durch das folgende Beispiel erläutert werden. Das Sauerstoff-Verhältniſs des amphibolitischen Talkes von Tyrol (1) ist nach der zweiten

1) Nämlich $\dot{R}\, \dddot{Si} + \dot{R}^2\, \dddot{Si}^2 + 3\dot{H} = \dot{R}\, \dddot{Si} + 2\dot{R}\, \dddot{Si} + 3\dot{H} = 3\dot{R}\, \dddot{Si} + 3\dot{H}$, welches in unserer Beziehung *nicht* gleichbedeutend mit $\dot{R}\, \dddot{Si} + \dot{H}$ zu setzen ist.

Analyse $\dddot{\text{Si}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 32{,}26 : 12{,}86 : 4{,}20$, oder, in runden Zahlen ausgedrückt, wie 15:6:2, entsprechend einem Atom-Verhältnifs von

$$5 : 6 : 2.$$

Die Atom-Verhältnisse in unseren betreffenden stöchiometrischen Elementen *a* und *b*, nämlich

$$\dot{\text{R}}\,\dddot{\text{Si}} + \dot{\text{R}}^3\,\dddot{\text{Si}}^2 = a$$

$$\text{und } 3\dot{\text{R}}\,\dddot{\text{Si}} + 3\dot{\text{H}} = b$$

sind aber, wie man leicht findet,

$$\text{in } a = 3 : 4 : 0$$
$$\text{und in } b = 3 : 3 : 3.$$

Als Bedingungsgleichungen zur Bestimmung von *m* und *n* in unserer Formel $ma + nb$ ergeben sich daher:

$$3m + 3n : 4m + 3n = 5 : 6 \;\ldots\ldots\; (A)$$
$$4m + 3n : 3n = 6 : 2 \;\ldots\ldots\ldots\; (B).$$

Wenn eine Combination $ma + nb = 5\dddot{\text{Si}} + 6\dot{\text{R}} + 2\dot{\text{H}}$ *möglich* ist, so müssen die beiden Gleichungen (*A*) und (*B*) identisch seyn. In der That finden wir aus jeder dieser Gleichungen

$$2m = 3n$$

und folglich sind die für *m* und *n* gesuchten kleinsten Werthe in runder Zahl

$$m = 3$$
$$\text{und } n = 2$$

und die gesuchte Formel für den Talk von Tyrol ist $= 3a + 2b$, das heifst, indem wir die stöchiometrischen Werthe für *a* und *b* einführen, gleich:

$$3(\dot{\text{R}}\,\dddot{\text{Si}} + \dot{\text{R}}^3\,\dddot{\text{Si}}^2) + 2(3\dot{\text{R}}\,\dddot{\text{Si}} + 3\dot{\text{H}}) \;\ldots\; (\text{I.})$$

Die Probe für die Richtigkeit unseres Resultates ist leicht angestellt. In der eben gefundenen chemischen Formel sind 15 Atome $\dddot{\text{Si}}$, 18 Atome $\dot{\text{R}}$ und 3 Atome $\dot{\text{H}}$ enthalten. Das Atom-Verhältnifs dieser Formel ist also $\dddot{\text{Si}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 15 : 18 : 3 = 5 : 6 : 1$, welches durch die Analyse ermittelte Atom-Verhältnifs des Talkes von Tyrol, so wie

das vieler anderer Talke ist. Die *ältere Theorie* stellte uns für diese Talke (s. oben) die Formel

$$3\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dot{\bar{H}} \quad .\ .\ .\ . \quad (II.)$$

auf, welche sich aus mehreren Analysen mit grofser Schärfe ergiebt. Auch in *dieser Formel* findet ein Atom-Verhältnifs von $\dddot{Si} : \dot{R} : \dot{\bar{H}} = 5 : 6 : 1$ statt, ganz wie in unserer, im Sinne der neueren Theorie so eben entworfenen. Die Formeln (I.) und (II.) sind daher *gewissermafsen* identisch. Während aber die Formeln (I.) ein blofses Rechnungs-Resultat ist, bringt uns die Formel (II.), die wir abgekürzt schreiben können

$$(\dot{R})\dddot{Si} + (\dot{R})^3\dddot{Si}^2 \ (3a + 2b)$$

die wahre chemische Constitution des Minerals auf einfache Weise zur klaren Anschauung. Da das hier in Rede stehende Mineral, der Talk von Tyrol, von fixen Basen wesentlich nur Talkerde enthält, so würde dessen *specielle Mineralformel*

$$(\dot{Mg})\dddot{Si} + (\dot{Mg})^3\dddot{Si}^2 \ (3a + 2b)$$

geschrieben werden müssen. Eine solche Formel legt das analytische Resultat mit vollkommen ausreichender Genauigkeit vor Augen. Formeln bilden zu wollen, in denen z. B. auch noch 1 bis 2 Proc. des mit der Talkerde isomorphen Eisenoxyduls repräsentirt werden sollen, ist eine stöchiometrische Verirrung.

Keinesweges ist es gesagt, dafs jedes der hier in Rede stehenden Mineralien eine Zusammensetzung $ma + nb$ besitze, in welcher m und n einfache runde Zahlen seyen. Es läfst sich denken, dafs z. B. eine Verbindung $ma + nb$ mit mehr oder weniger einer damit homöomorphen Verbindung a oder b zusammenkrystallisirt. Es ist ferner möglich, dafs auch noch ein stöchiometrisches Element c — welches z. B. für $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$ in Gestalt von $\dot{R}\dddot{Si}^2 + 6\dot{\bar{H}}$ auftreten würde — sich mit a und b vereinigt. Ueber diese Gesetze des polymeren Isomorphismus können wir nur durch eine grofse Anzahl genauer Erfahrungs-Resultate Aufschlufs erhalten.

Auf gleiche Weise, wie wir unseren Formeln in Bezug auf das die Talkerde vertretende Wasser eine bestimmtere Ausdrucksweise gaben, kann man es auch versuchen z. B. die involvirende Formel $\dot{R}^3 [\dddot{Si}]^2$ hinsichtlich des stöchiometrischen Verhältnisses von Kieselerde und Thonerde aufzulösen. Hier scheinen jedoch, so weit unsere Erfahrungen reichen, weniger bestimmte atomistische Verhältnisse vorzukommen. Jedenfalls würde es jetzt noch zu früh seyn hierüber ein entscheidendes Urtheil zu fällen.

In der folgenden Tabelle habe ich die Combinationen der stöchiometrischen Elemente für eine gröfsere Anzahl von Talken, Augiten und Amphibolen berechnet, wobei ich jedoch vorzugsweise nur auf die von mir und Hrn. Richter analysirten Species Rücksicht genommen habe. Die den Mineral-Fundorten in der Tabelle beigefügten eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Ordnung, in welcher die betreffenden Mineralen in dem vorhergehenden Abschnitte (Analytische Resultate) angeführt worden sind. Ferner bedeutet »Gef.« das durch die Analyse *gefundene*, und »Ber.« das nach der stöchiometrischen Combination *berechnete* Sauerstoff-Verhältnifs.

Tabelle I.

a) Amphibolitische Talke und Amphibole.

Stöchiometrisches Schema $= (\dot{\text{R}})[\dddot{\text{Si}}] + (\dot{\text{R}})^3[\dddot{\text{Si}}]^2$

Stöchiometrische Elemente $= \begin{cases} \dot{\text{R}}\,\dddot{\text{Si}} + \dot{\text{R}}^3\dddot{\text{Si}}^2 = a \\ 3\dot{\text{R}}\dddot{\text{Si}} + 3\dot{\text{H}} = b \end{cases}$

		Sauerstoff-Proportionen $\dddot{\text{Si}}$: $\dot{\text{R}}$: $\dot{\text{H}}$	Combination der stöchiometr. Elemente.
1) Strahliger Talk vom St. Gotthard (11) ($1{,}44\ \dddot{\text{Al}}$; $3{,}21\ \dot{\text{H}}$).	Gef.	32,59 : 13,32 : 2,85	$= 3a + b$
	Ber.	32,59 : 13,58 : 2,72	
2) Asbestartiger Talk von daher (12) ($0{,}83\ \dddot{\text{Al}}$; $2{,}84\ \dot{\text{H}}$) ($3{,}70\ \dot{\text{Ca}}$).	Gef.	32,20 : 13,46 : 2,52	$= 3a + b$
	Ber.	32,20 : 13,42 : 2,68	
3) Talk von Tyrol (1) ($0{,}00\ \dddot{\text{Al}}$; $4{,}73\ \dot{\text{H}}$).	Gef.	32,26 : 12,86 : 4,20	$= 3a + 2b$
	Ber.	32,26 : 12,90 : 4,30	
4) Talk von Yttre-Sogn (2) ($0{,}00\ \dddot{\text{Al}}$; $4{,}94\ \dot{\text{H}}$).	Gef.	32,17 : 12,83 : 4,39	$= 3a + 2b$
	Ber.	32,17 : 12,87 : 4,29	
5) Talk von Röraas (3) ($0{,}04\ \dddot{\text{Al}}$; $5{,}04\ \dot{\text{H}}$).	Gef.	32,22 : 12,67 : 4,48	$= 3a + 2b$
	Ber.	32,22 : 12,89 : 4,30	
6) Talk von Raubjerg (4) ($0{,}15\ \dddot{\text{Al}}$; $5{,}13\ \dot{\text{H}}$),	Gef.	32,05 : 12,90 : 4,56	$= 3a + 2b$
	Ber.	32,05 : 12,82 : 4,27	

		Sauerstoff-Proportionen $\dddot{Si}$: $\dot{R}$: $\dot{H}$	Combination der stöchiometr. Elemente.
7) Talk von Tyrol (5)	Gef.	31,90 : 12,86 : 4,72	$=3a+2b$
(0,47 $\dddot{Al}$; 5,31 $\dot{H}$).	Ber.	31,90 : 12,76 : 4,25	
8) Talk von Wallis (7)	Gef.	32,61 : 12,96 : 4,30	$=3a+2b$
(0,40 $\dddot{Al}$; 4,83 $\dot{H}$).	Ber.	32,61 : 13,04 : 4,35	
9) Talk von Mautern (8)	Gef.	32,49 : 12,95 : 4,28	$=3a+2b$
(0,32 $\dddot{Al}$; 4,81 $\dot{H}$).	Ber.	32,49 : 13,00 : 4,33	
10) Talk vom St. Gotthard (10)	Gef.	32,13 : 12,85 : 4,40	$=3a+2b$
(1,71 $\dddot{Al}$; 4,95 $\dot{H}$).	Ber.	32,13 : 12,85 : 4,28	
11) Talk von Fenestrelles (13)	Gef.	32,39 : 12,89 : 4,29	$=3a+2b$
(0,15 $\dddot{Al}$; 4,83 $\dot{H}$).	Ber.	32,39 : 12,96 : 4,32	
12) Talk von Glocknitz (14)	Gef.	32,48 : 12,94 : 4,25	$=3a+2b$
(0,13 $\dddot{Al}$; 4,78 $\dot{H}$).	Ber.	32,48 : 12,99 : 4,33	
13) Speckstein von Wunsiedel (15)	Gef.	32,37 : 12,83 : 4,25	$=3a+2b$
(Spur $\dddot{Al}$; 4,78 $\dot{H}$).	Ber.	32,37 : 12,95 : 4,32	
14) Speckstein aus Parma (16)	Gef.	32,29 : 12,75 : 4,42	$=3a+2b$
(0,00 $\dddot{Al}$; 4,97 $\dot{H}$).	Ber.	32,29 : 12,92 : 4,31	

		Sauerstoff-Proportionen $\dddot{Si}$: $\dot{R}$: $\dot{H}$	Combination der stöchiometr. Elemente.
15) Agalmatolith aus China (17) . . . . (0,06 $\dddot{Al}$; 4,89 $\dot{H}$).	Gef.	32,37 : 12,89 : 4,35	$= 3a + 2b$
	Ber.	32,37 : 12,95 : 4,32	
16) Tropfstein von Zöblitz (6) . . . . (1,22 $\dddot{R}$; 5,79 $\dot{H}$).	Gef.	31,65 : 12,51 : 5,22	$= 3a + 3b$
	Ber.	31,65 : 12,31 : 5,28	
17) Talk von Fahlun (9) . . . . (5,64 $\dddot{R}$; 6,07 $\dot{H}$).	Gef.	31,25 : 12,25 : 5,40	$= 3a + 3b$
	Ber.	31,25 : 12,31 : 5,20	
18) Krokydolith[1]) . . . . (0,00 $\dddot{Al}$; 4,80 $\dot{H}$) (34,16 $\dot{Fe}$; 7,07 $\dot{Na}$).	Gef.	26,60 : 10,40 : 4,26	$= 3a + 3b$
	Ber.	26,60 : 10,35 : 4,43	
19) Meerschaum aus der Türkey (18) . . . . . . (0,00 $\dddot{Al}$; 9,82 $\dot{H}$).	Gef.	31,93 : 11,21 : 8,73	$= 3a + 9b$
	Ber.	31,93 : 11,53 : 7,98	
20) Meerschaum aus Griechenland (19)	Gef.	31,83 : 11,17 : 8,66	$= 3a + 9b$
	Ber.	31,83 : 11,49 : 7,96	
21) Meerschaum von unbekanntem Fundort (21) . . (0,11 $\dddot{Al}$; 9,57 $\dot{H}$).	Gef.	31,43 : 10,66 : 8,51	$= 3a + 9b$
	Ber.	31,43 : 11,35 : 7,86	
22) Tremolitartiges Mineral von Reichenstein (22) . . (0,67 $\dddot{Al}$; 3,60 $\dot{H}$) (9,57 $\dot{Ca}$).	Gef.	30,79 : 12,92 : 3,20	$= 6a + 3b$
	Ber.	30,79 : 12,54 : 3,42	

1) Nach Stromeier.

		Sauerstoff-Proportionen $\dddot{Si}$: $\dot{R}$: $\dot{H}$	Combination der stöchiometr. Elemente.
23) Tremolith vom St. Gotthard (12) . . . . (0,32 $\dddot{Al}$; 1,20 $\dot{H}$) (11,85 $\dot{Ca}$).	Gef.	31,57 : 13,67 : 1,07	$=9a+b$
	Ber.	31,57 : 13,25 : 1,02	

b) *Augitische Talke und Augite.*

Stöchiometrisches Schema = $(\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$

Stöchiometrische Elemente = $\begin{cases} \dot{R}^3\dddot{Si}^2 = a \\ 2\dot{R}\,\dddot{Si} + 3\dot{H} = b. \end{cases}$

		Sauerstoff-Proportionen $\dddot{Si}$: $\dot{R}$: $\dot{H}$	Combination der stöchiometr. Elemente.
24) Lichter Neolith von Arendal (25) . . . . (7,33 $\dddot{Al}$; 4,04 $\dot{H}$).	Gef.	29,43 : 13,62 : 3,59	$=3a+b$
	Ber.	29,43 : 13,50 : 3,68	
25) Dunkler Neolith von daher (25) . . . . (10,27 $\dddot{Al}$; 6,28 $\dot{H}$).	Gef.	27,78 : 12,24 : 5,58	$=3a+2b$
	Ber.	27,78 : 12,04 : 5,56	
26) Neolith von Eisenach (26) . . . . (9,02 $\dddot{Al}$; 6,50 $\dot{H}$).	Gef.	29,47 : 12,80 : 5,78	$=3a+2b$
	Ber.	29,47 : 12,77 : 5,89	
27) Talk-Diallag von Presnitz (24) . . . . (0,06 $\dddot{Al}$; 6,56 $\dot{H}$) (0,81 $\dot{Ca}$).	Gef.	30,47 : 13,37 : 5,83	$=3a+2b$
	Ber.	30,47 : 13,20 : 6,09	
28) Diallag von Traunstein [1]) . . . . (3,98 $\dddot{Al}$; 3,32 $\dot{H}$) (11,18 $\dot{Ca}$).	Gef.	27,85 : 13,85 : 2,95	$=4a+b$
	Ber.	27,85 : 13,00 : 2,79	

1) Nach Regnault.

		Sauerstoff-Proportionen $\dddot{Si}$: $\dot{R}$: $\dot{H}$	Combination der stöchiometr. Elemente.
29) Talk vom kleinen Bernhard [1]	Gef.	30,22 : 14,30 : 3,11	$=4a+b$
(0,00 $\dddot{Al}$; 3,50 $\dot{H}$).	Ber.	30,22 : 14,10 : 3,02	
30) Talk von Gastein (23)	Gef.	28,89 : 12,33 : 6,47	$=4a+3b$
(8,89 $\ddot{R}$; 7,28 $\dot{H}$).	Ber.	28,89 : 12,52 : 5,78	
31) Nephrit aus der Türkey (27)	Gef.	29,95 : 14,21 : 2,27	$=6a+b$
(0,68 $\dddot{Al}$; 2,55 $\dot{H}$) (12,39 $\dot{C}a$).	Ber.	29,95 : 14,26 : 2,14	
32) Nephrit aus Neuseeland (28)	Gef.	29,87 : 13,92 : 2,22	$=6a+b$
(0,72 $\dddot{Al}$; 2,50 $\dot{H}$) (13,48 $\dot{C}a$).	Ber.	29,87 : 14,22 : 2,13	
33) Bergkork aus dem Zillerthal (29)	Gef.	29,70 : 13,94 : 2,16	$=6a+b$
(0,00 $\dddot{Al}$; 2,43 $\dot{H}$) (13,39 $\dot{C}a$).	Ber.	29,70 : 14,14 : 2,12	
34) Asbest aus Tyrol (30)	Gef.	29,86 : 13,93 : 2,10	$=6a+b$
(0,00 $\dddot{Al}$; 2,36 $\dot{H}$) (13,42 $\dot{C}a$).	Ber.	29,86 : 14,21 : 2,13	
35) Asbestartiges Mineral von Reichenstein (31) . .	Gef.	29,17 : 14,09 : 1,91	$=6a+b$
(0,56 $\dddot{Al}$; 2,15 $\dot{H}$) (11,66 $\dot{C}a$).	Ber.	29,17 : 13,89 : 2,08	
36) Bronzit von Gulsen [2]	Gef.	29,29 : 14,79 : 2,12	$=6a+b$
(0,00 $\dddot{Al}$; 2,38 $\dot{H}$) (0,00 $\dot{C}a$).	Ber.	29,29 : 13,95 : 2,09	

1) Nach Berthier. 2) Nach Regnault.

		Sauerstoff-Proportionen $\dddot{Si}$: $\dot{R}$: $\dot{H}$	Combination der stöchiometr. Elemente.
37) Bronzit aus dem Ultenthal [1]	Gef.	29,33 : 14,55 : 1,60	$=6a+b$
($1{,}09\ \dddot{Al}$; $1{,}80\ \dot{H}$) ($0{,}00\ \dot{Ca}$).	Ber.	29,33 : 13,97 : 2,10	
38) Diallag von Prato [2]	Gef.	28,39 : 13,43 : 1,57	$=6a+b$
($2{,}47\ \dddot{Al}$; $1{,}77\ \dot{H}$) ($19{,}09\ \dot{Ca}$).	Ber.	28,39 : 13,52 : 2,03	
39) Diallag aus Salzburg [3]	Gef.	28,04 : 13,33 : 1,88	$=6a+b$
($4{,}39\ \dddot{Al}$; $2{,}11\ \dot{H}$) ($18{,}28\ \dot{Ca}$).	Ber.	28,04 : 13,35 : 2,00	
40) Diopsid von Reichenstein (32)	Gef.	28,64 : 14,37 : 1,07	$=12a+b$
($1{,}10\ \dddot{Al}$; $1{,}19\ \dot{H}$) ($21{,}41\ \dot{Ca}$).	Ber.	28,64 : 13,95 : 1,10	

c) *Neutraler kieselsaurer Hydro-Talk.*

Stöchiometrisches Schema $= (\dot{R})\ [\dddot{Si}]$

Stöchiometrische Elemente $= \begin{cases} 2\dot{R}\dddot{Si} = a \\ \dot{R}\dddot{Si}^2 + 3\dot{H} = b. \end{cases}$

		Sauerstoff-Proportionen $\dddot{Si}$: $\dot{R}$: $\dot{H}$	Combination der stöchiometr. Elemente.
41) Talk von Presnitz (33)	Gef.	35,59 : 10,79 : 3,65	$=4a+b$
($0{,}12\ \dddot{Al}$; $4{,}11\ \dot{H}$).	Ber.	35,59 : 10,68 : 3,56	
42) Holmit [4]	Gef.	26,51 : 7,49 : 3,11	$=3a+b$
($50{,}10\ \dddot{R}$; $3{,}50\ \dot{H}$) ($12{,}5\ \dot{Ca}$).	Ber.	26,51 : 7,73 : 3,31	

1) Nach Regnault. 2) Nach Köhler. 3) Nach Köhler. 4) Nach Plattner.

Unser Versuch, die Zusammensetzung der vorstehenden Mineralien durch stöchiometrische Elemente auszudrücken, um dadurch die generelle Gestaltung der Formeln des polymeren Isomorphismus für jeden speciellen Fall in eine bestimmtere Form umzuwandeln, ist, wie die Tabelle I. darthut, vollständiger geglückt, als es sich fast erwarten liefs. Wir haben zu Specialisirung jedes stöchiometrischen Schemas — $(\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$; $(\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$ und $(\dot{R})[\dddot{Si}]$ — nur *zwei* stöchiometrische Elemente (*a* und *b*) nöthig gehabt. Dafs bei einem parodischen Minerale wie der Meerschaum, dessen Wassergehalt so äufserst schwierig zu bestimmen ist, die Uebereinstimmung der Analyse mit der Rechnung nicht vollkommen genannt werden kann, darf um so weniger befremden, als der oben erwähnte Kohlensäuregehalt des Meerschaums einen Beweis für seinen mehr oder weniger verunreinigten Zustand liefert. Ob die angebrachte Correction — $\dot{Mg}\ddot{C}$ in Abzug zu bringen — ganz richtig ist, wage ich nicht zu behaupten. Gewifs ist sie unrichtig, wenn dieser Kohlensäuregehalt von einer *Zersetzung* des Meerschaums herrührt. Hat derselbe aber seinen Grund in einer mechanischen Beimengung, so fragt es sich, ob das Beigemengte $\dot{Mg}\ddot{C}$ oder $\dot{Mg}^x \ddot{C} + y\dot{H}$ sey.

Dafs die stöchiometrischen Elemente *a* und *b* sich in verschiedenen, aber — soweit wir vorläufig zu übersehen vermögen — stets einfachen *festen* Proportionen mit einander verbinden, liefert den Beweis, dafs zwischen ihnen keine eigentliche Isomorphie, sondern nur *Homöomorphie* stattfindet. Folgendes Beispiel mag diefs erläutern. Kalkerde und Talkerde zeigen in vielen ihrer analogen Verbindungen zu erhebliche morphologische Abweichungen, um als wirklich isomorphe Körper gelten zu können. Das Rhomboëder des Kalkspaths hat einen Winkel von 105° 5′, das des Talkspaths von 107° 30′. Eine noch gröfsere Verschiedenheit zeigt sich zwischen der Krystallgestalt des Augit ($\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2 + \dot{Mg}^3 \dddot{Si}^2$) und der des Wollastonit ($\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2$). Letzteres Mineral unterscheidet sich schon dadurch vom er-

steren, dafs es nur eine äufserst geringe Neigung zur Bildung von scharf begränzten Krystall-Individuen besitzt. Erst neuerlich ist es gelungen dergleichen aufzufinden. Nach v. Kobell sind es monoklinoëdrische Prismen von 140° mit Abstumpfungen der stumpfen Seitenkanten und einer schief aufgesetzten Endfläche von $95\frac{1}{2}$°; sehr deutlich spaltbar parallel dieser Endfläche, weniger deutlich parallel jener Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkanten (orthodiagonalen). Sowohl die äufsere als innere Form des Wollastonits erscheint daher von der des Augit [1]) erheblich verschieden, und wird es nur um einiges weniger, wenn wir annehmen, dafs das Prisma des Wollastonits ein aus dem Prisma des Augits (durch $\frac{1}{3}a:b:\infty c$) abgeleitetes sey. Wir dürfen aus solchen Gründen Kalkerde und Talkerde nur als homöomorphe Stoffe betrachten, und müssen es diesem Umstande zuschreiben, dafs dieselben einander nicht in jedem möglichen procentalen Verhältnisse, sondern in *festen* stöchiometrischen Proportionen ersetzen. $\dot{Ca}\ddot{C}$ und $\dot{Mg}\ddot{C}$ bilden mit einander mehrere deutlich charakterisirte Verbindungen, die wir zwar gewohnt sind, unter der generellen Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\}\ddot{C}$$

zu vereinigen, die aber eigentlich durch $m\,\dot{Ca}\ddot{C} + n\,\dot{Mg}\ddot{C}$ ausgedrückt werden sollten. Auch in der Hornblende, im Augit u. s. w. treten $\dot{Ca}$ und $\dot{Mg}$ nicht in allmälig veränderlichen, sondern in mehr oder weniger scharf gesonderten Proportionen auf. Eine solche gewissermafsen »sprungweise« Erstattung läfst sich noch bei manchen anderen, gewöhnlich für isomorph geltenden Körpern nachweisen.

D. Morphologische Verhältnisse.

Obwohl die in den vorhergehenden Abschnitten zur Einsicht gebrachte Thatsache:

1) Monoklinoëdrisches Prisma von 87°, mit einer auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzen schiefen Basis von 106°; spaltbar parallel den Seitenflächen des Prismas.

dafs die Zusammensetzung zahlreicher Mineralkörper, welche sehr verschiedene procentale Mengen von Thonerde und Wasser enthalten, durch drei Formeln — $(\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$; $(\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$ und $(\dot{R})[\dddot{Si}]$ — und diese wieder durch je zwei stöchiometrische Elemente — *a* und *b* — ausgedrückt werden können,

ein klar redender Beweis dafür ist, dafs wir es in diesen Fällen mit einer Homöomorphie zu thun haben, so bleibt es doch nicht minder wichtig, die morphologischen Verhältnisse einer solchen Homöomorphie näher zu erforschen. Was uns in dieser Beziehung die Erfahrung bis jetzt an die Hand zu geben vermag, ist bereits bei der Beschreibung der untersuchten Mineralien mitgetheilt worden. Es befindet sich unter den betreffenden Daten keine Thatsache, welcher der von stöchiometrischer Seite gefolgerten Homöomorphie in morphologischer Hinsicht widerspräche, während manche Thatsachen damit in vollkommmener Harmonie stehen. Dafs in der Talkgruppe so viele — wenigstens für das Auge des Krystallographen — gestaltlose Körper auftreten, und überhaupt so wenig Neigung zur Bildung deutlich individualisirter Krystalle vorhanden ist, bildet eine Eigenthümlichkeit dieser Gruppe, auf die wir hier etwas näher eingehen wollen. Folgende Zusammenstellung mag uns dabei den Weg zeigen. Die in der Tabelle II. neben einigen Mineralien befindlichen eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Ordnung, in welcher dieselben im zweiten Abschnitte (Analytische Resultate) angeführt stehen. In den durchlaufenden vier Rubriken sind die procentalen Mengen von Thonerde, Wasser, Kalkerde und Eisenoxydul angegeben, welche die Mineralien enthalten. Kleine kaum 1 bis 2 Proc. betragende Mengen von Eisenoxydul wurden, als für unseren Zweck unwesentlich, weggelassen. Die Combinationen der stöchiometrischen Elemente sind, der Raumersparung wegen, nicht neben, sondern unter das stöchiometrische Schema gesetzt.

Tabelle II.

Amphibole und amphibolitische Talke.

	Chemische Formel.
a) *Normale Hornblende* (Tremolith, Strahlstein) 0 $\dddot{Al}$ 0 $\dot{H}$ 12—14 $\dot{Ca}$ Monoklinoëdrisches Prisma von 124° 30′ (Amphibol-Form). Spaltbar parallel den Seitenflächen dieses Prismas (amphibolitische Spaltbarkeit).	$\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Si}^2$ (a)
b) *Thonerdehaltige Hornblende.* 4,31 — 13,94 $\dddot{Al}$[1]) 0 $\dot{H}$ 12 — 14 $\dot{Ca}$. Amphibol-Form und amphibolitische Spaltbarkeit.	$\dot{R}[\dddot{Si}] + \dot{R}^3[\dddot{Si}]^2$ (a)
c) *Anthophyllit* (von Kongsberg). 0 $\dddot{Al}$ ($\dddot{Fe}$?) 2,7 $\dot{H}$ (etwa) 0 $\dot{Ca}$ 13,94 $\dot{Fe}$. Monoklinoëdrisches Prisma von 125° 30′. Spaltbar parallel den Seitenflächen dieses Prismas, zugleich aber auch *orthodiagonal* und klinodiagonal. Die orthodiagonale Richtung so hervortretend, dafs dadurch ein *blättriges Gefüge* entsteht, welches zum Theil auch wohl durch Verwachsung tafelartiger Individuen verursacht wird.	$(\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$ $(ma + nb)$
d) *Tremolitartiges Mineral von Reichenstein* (22) 0,67 $\dddot{Al}$ 3,60 $\dot{H}$ 9,57 $\dot{Ca}$ *Blättriges Gefüge* in einer Richtung. Spuren von Spaltbarkeit in einer darauf senkrechten Richtung.	$(\dot{R})\dddot{Si} + (\dot{R})^3\dddot{Si}^2$ $(6a + 3b)$
e) *Strahliger Talk v. St. Gotthard* (11) 1,44 $\dddot{Al}$ 3,21 $\dot{H}$ 0 $\dot{Ca}$. *Blättriges Gefüge* in einer Richtung.	$(\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$ $(3a + b)$

1) Sich auf die oben angeführten Analysen von Kudernatsch und von Bonsdorff beziehend. In anderen Augiten steigt der Thonerdegehalt noch höher.

Die Blätter scheinen in einer zweiten, der Axe der Strahlen parallelen Richtung spaltbar zu seyn.

f) Gewöhnlicher Talk verschiedener Fundorte (3 — 10; 12).

0 — 1,7 $\ddot{A}l$ 4,73 — 5,31 $\dot{H}$ 0 $\dot{C}a$

Vollkommen blättrig in einer Richtung, ohne bemerkbare Spuren einer anderen Spaltbarkeit.

Chemische Formel.

$(\dot{R})\dddot{Si} + (\dot{R})^3 \dddot{Si}^2$
$(3a + 2b)$
und:
$(\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$
$(3a + 2b)$

Augite und augitische Talke.

a) Normaler Augit (Diopsid, Malakolith).

0 $\ddot{A}l$ 0 $\dot{H}$ 16 — 25 $\dot{C}a$.

Monoklinoëdrisches Prisma von 87° (Augit-Form). Spaltbar nach den Seitenflächen dieses Prismas (augitische Spaltbarkeit); orthodiagonal und klinodiagonal mitunter in Spuren.

$\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$
(a)

b) Thonerdehaltiger Augit.

4,02 — 6,47 $\ddot{A}l$[1]) 0 $\dot{H}$ 19 — 24 $\dot{C}a$.

Augit-Form und augitische Spaltbarkeit.

$\dot{R}^3 [\dddot{Si}]^2$
(a)

c) Kalk - Talk - Eisen - Diallag (aus Salzburg, von Prato und vom Traunstein).

2,47 — 4,39 $\ddot{A}l$ 1,77 — 3,32 $\dot{H}$ 11,18 — 18,28 $\dot{C}a$
6,75 — 8,67 $\dot{F}e$.

Augit-Form, wenigstens annähernd. Sehr geringe Tendenz zur deutlichen Krystall-Bildung. Prismatische Spaltbarkeit meist nur wenig oder gar nicht vorhanden. *Orthodiagonale* Spaltbarkeit sehr vollkommen, *klinodiagonale* Spaltbarkeit weniger vollkommen.

$(\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$
$(6a + b)$
und
$(4a + b)$

1) Sich gleichfalls nur auf die angeführten Analysen beziehend.

Chemische Formel.

d) *Talk-Eisen-Diallag* (a. d. Ultenthal und von Gulsen)

0–1,09 $\dddot{Al}$ 1,80–2,38 $\dot{H}$ 0 $\dot{Ca}$ 6,56–10,78 $\dot{Fe}$.
Ganz ähnlich wie der vorige. *Orthodiagonale* Spaltbarkeit ebenfalls sehr hervortretend, *klinodiagonale* Sp. weniger vollkommen.

$(\dot{R})^3\,\dddot{Si}^2$ $(6a+b)$ und $(\dot{R})^3\,[\dddot{Si}]$ $(6a+b)$

e) *Talk-Diallag von Presnitz* (24)

0,06 $\dddot{Al}$ 6,56 $\dot{H}$ 0,81 $\dot{Ca}$.
Nur in *einer Richtung* vollkommen spaltbar, unvollkommen in einer zweiten senkrecht darauf.

$(\dot{R})^3\,\dddot{Si}^2$ $(3a+2b)$

f) *Talk von Gastein* (23)

8,89 $\dddot{R}$ 7,28 $\dot{H}$ 0 $\dot{Ca}$.
In *einer Richtung* vollkommen *blättrig*.

$(\dot{R})^3\,[\dddot{Si}]^2$ $(4a+3b)$

Während es augenscheinlich ist, dafs das Auftreten der *Thonerde* in den Amphibolen und Augiten die normale Krystallform dieser Mineralien nicht wesentlich beeinträchtigt, so ergiebt sich dagegen in Betreff des *Wassers* im Allgemeinen:

1) dafs mit dem Zunehmen des Wasser- und dem Abnehmen des Kalk- (und Eisen-) Gehaltes die Tendenz zur Bildung deutlicher Krystallindividuen abnimmt,
2) dafs gewisse Spaltungsrichtungen (orthodiagonale und klinodiagonale), welche beim wasserfreien Minerale nur undeutlich oder gar nicht vorhanden sind, beim wasserhaltigen Minerale zur vollkommensten Entwicklung gelangen, während die prismatischen Spaltungsrichtungen mehr oder weniger verschwinden.

Der Anthophyllit bildet, sowohl in chemischer als morphologischer Hinsicht, dafs vermittelnde Glied zwischen Amphibol und amphibolitischem Talk, und der Diallag das vermittelnde Glied zwischen Augit und augitischem Talk, *Wir können uns den reinen amphibolitischen Talk*

$$(\dot{Mg})\,\dddot{Si} + (\dot{Mg})^3\,\dddot{Si}^2$$

als einen durch Mangel an $\dot{Ca}$ *und* $\dot{Fe}$ *zur vollkommensten*

Blättrigkeit entwickelten Anthophyllit, und den reinen augitischen Talk

$$(\dot{Mg})^3 \dddot{Si}^2$$

als einen ebenso entwickelten Diallag vorstellen. Wie weit sich bei dieser Entwickelung einer abnormen Spaltbarkeit die beiden Talke in ihrer äufseren Krystallgestalt von der der Hornblende und des Augit entfernt haben, läfst sich einstweilen nicht bestimmen, da deutliche Talkkrystalle bisher nirgends vorgekommen zu seyn scheinen. Nach den vorhandenen unvollkommenen Beobachtungen wird dem Talke theils eine monoklinoëdrische, theils eine hexagonale Form zugeschrieben, und man findet angegeben, dafs davon sowohl sechsseitige als vierseitige Tafeln beobachtet worden sind. Eine derartige Form würde mit der Vorstellung, dafs der amphibolitische Talk eine der Hornblende, und der augitische Talk eine dem Augit *ähnliche* Krystallform besitzt, wenigstens nicht im Widerspruch stehen. Beim Diallag glaubte man ehemals — durch die tafelförmige Entwicklung seiner Krystalle getäuscht — eine hexagonale Krystallform wahrzunehmen [1]), während es sich später herausgestellt hat, dafs die Form der sechsseitigen Tafeln durch Ausdehnung der Krystalle in der, der Haupt-Spaltungsrichtung parallen Ebene $\infty P \infty$ bedingt wurde.

Der physiologische Abstand, in welchem sich die beiden Endglieder unserer Reihen:

Amphibol-Reihe.

Normaler Amphibol	.... (Anthophyllit)	Amphibolitischer Talk.

Augit-Reihe.

Normaler Augit	..... (Diallag)	Augitischer Talk

von einander befinden, wird jedoch nicht ausschliefslich durch Anthophyllit und Diallag vermittelt, sondern es treten als Zwischenglieder auch gewisse *asbestartige* Gebilde auf. In der Amphibol-Reihe finden wir solche z. B. im asbestartigen Talk vom St. Gotthard (11) und im Krokydolith; wäh-

1) Diese Ann. Bd. 13, S. 110.

rend in der Augit-Reihe: Bergkork aus dem Zillerthal (29), Asbest aus Tyrol (30) und das asbestartige Mineral von Reichenstein (31) diese Rolle spielen. Auf eine höchst anschauliche Weise zeigt sich dieses Verhältnifs in dem bereits oben (S. 353) gedachten Zusammenvorkommen einiger Mineralien ausgesprochen. Es treten hier — nicht blofs an einem Fundorte, sondern in einer und derselben Handstufe — folgende Mineralkörper neben einander auf.

1) Grofsblättrig-krystallinischer Talk $(\dot{R})[\dddot{Si}]+(\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$
(1,71 $\dddot{Al}$; 4,95 $\dot{H}$; 0,00 $\dot{Ca}$) $(3a+2b)$.

2) Strahligblättrig-krystallinischer Talk $(\dot{R})[\dddot{Si}]+(\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$
(1,01 $\dddot{Al}$; 3,21 $\dot{H}$; 0,07 $\dot{Ca}$) $(3a+b)$.

3) Faserig-krystallinischer Talk $(\dot{R})[\dddot{Si}]+(\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$
(0,83 $\dddot{Al}$; 2,84 $\dot{H}$; 3,70 $\dot{Ca}$) $(3a+b)$.

4) Nadelförmig-krystallinischer Tremolit $(\dot{R})\dddot{Si}+(\dot{R})^3\dddot{Si}^2$
(0,32 $\dddot{Al}$; 1,20 $\dot{H}$; 11,85 $\dot{Ca}$) $(9a+b)$.

5) Normaler Tremolit $\dot{R}\dddot{Si}+\dot{R}^3\dddot{Si}^2$
(0,00 $\dddot{Al}$; 0,00 $\dot{H}$; 12,99 $\dot{Ca}$)[1]) (a).

Die Bestandtheile sämmtlicher dieser Mineralien wurden durch die *chemische Attraction* nach *einem und demselben* schematischen Gesetze zu chemischen Verbindungen zusammengeführt; die Kraft der *Krystallisation* aber vermochte nicht ihnen den Stempel vollkommener *Gleichheit*, sondern nur einer gewissen *Aehnlichkeit* aufzudrücken.

Dafs Amphibol und amphibolitischer Talk, Augit und augitischer Talk nicht gleiche morphologische Verhältnisse blicken lassen, ist übrigens keinesweges blofs in der Homöomorphie von $\dot{Mg}$ und $(\dot{Mg})$ begründet. Betrachten wir beispielsweise den Augit. Wir können uns denselben aus folgenden Elementen zusammengesetzt denken:

$$\dot{Ca}^3\dddot{Si}^2$$
$$\dot{Fe}^3\dddot{Si}^2$$
$$\dot{Mg}^3\dddot{Si}^2$$
$$(\dot{Mg})^3\dddot{Si}^2.$$

1) Nach Damour.

Nur wenn *alle diese* vier Elemente nicht blofs homöomorph, sondern in strengster Bedeutung *isomorph* wären, und *folglich auch eine mit dem Augite identische Krystallform besäfsen*, müfste der Augit

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}^3\\ \dot{Mg}^3\\ \dot{Fe}^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}^2$$

genau die nämliche Krystallform haben wie der augitische Talk

$$(\dot{Mg})^3\,\dddot{Si}^2.$$

Welcher geringe Grad von Isomorphie, ja selbst von Homöomorphie, aber zwischen $\dot{Ca}^3\,\dddot{Si}^2$ und Augit stattfindet, ist bereits (am Ende des vorhergehenden Abschnittes) erwähnt worden. Von den Elementen $\dot{Mg}^3\,\dddot{Si}^2$ und $\dot{Fe}^3\,\dddot{Si}^2$ sind uns die morphologischen Charaktere bis jetzt so gut wie gänzlich unbekannt. Als eine in dieser Beziehung wenigstens einiges Licht gebende Thatsache, verdient es angeführt zu werden, dafs Gruner [1]) ein Mineral analysirt hat, welches fast als ganz reiner Eisen-Augit betrachtet werden kann. Dasselbe bildet eine *asbestartige* Masse.

Es war meine ursprüngliche Absicht, diese Arbeit nicht eher der Oeffentlichkeit zu übergeben, als bis ich meine Untersuchungen auf eine noch gröfsere Anzahl von Mineralkörpern ausgedehnt haben würde. Die Zeit jedoch, welche ich mir zu diesen Untersuchungen festgestellt habe und feststellen konnte, ist mehr als abgelaufen, und ich sehe mich durch andere Arbeiten — namentlich durch die Fortsetzung meines Lehrbuchs der Metallurgie [2]) — genöthigt, einst-

1) *Compt. rend. T.* 24, *p.* 794. (43,9 $\dddot{Si}$, 1,9 $\overline{\dddot{Al}}$, 52,2 $\dot{Fe}$, 1,1 $\dot{Mg}$, 0,5 $\dot{Ca}$.)

2) Dem metallurgischen Publicum glaube ich hier die Versicherung schuldig zu seyn, dafs nur das grofse Interesse, welches sich für mich an die Beendigung der vorliegenden Untersuchungen knüpfte, mich an der Ausarbeitung des zweiten Bandes verhindert hat, und dafs ich von nun an meine volle Thätigkeit darauf verwenden werde.

weilen von der vollständigen Ausführung meines Planes abzustehen. Zwar habe ich bereits eine nicht ganz unbeträchtliche Anzahl von Serpentinen und serpentinartigen Mineralien analysirt, halte es aber für nothwendig, meine Erfahrungen über diese höchst interessante Mineralgruppe noch zu vermehren, bevor ich das Erforschte publicire. Soweit diese Erfahrungen reichen, finden sich die in der vorliegenden Abhandlung entwickelten Gesetze auch hier vollkommen bestätigt. Mögen diese Resultate auch andere Forscher veranlassen, ihre Aufmerksamkeit und Thätigkeit auf die bis jetzt — man kann es wohl sagen — so stiefmütterlich behandelten Talk-Hydrosilicate zu richten. Wohl mag es, was ich keinesweges in Abrede stellen will — und was eine für sich stehende Frage bildet — unter diesen Mineralkörpern manche geben, die mehr oder weniger einer speudomorphen oder metamorphen Bildungsweise ihre Entstehung verdanken. Solche secundäre Gebilde werden von vielen Forschern, im Gegensatze zu den unverändert frischen, primitiven Mineralien, mit einigem Rechte — und doch mit Unrecht — als gewissermafsen »todte« betrachtet. Man möge aber beherzigen, dafs es dem Anatomen mitunter gerade am »todten« Körper gelingt, Gesetzen des Organismus auf die Spur zu kommen, welche der Arzt an dem lebenden Individuum nicht zu beobachten im Stande war.

II. *Ueber Messung des Leitungswiderstandes für elektrische Ströme und über ein galvanisches Differentialthermometer; von A. F. Svanberg.*

(Mitgetheilt von Hrn. Verf. aus d. Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1850.)

In einer Abhandlung, die in den *Philosoph. Transactions f.* 1843 und daraus in Poggendorff's Annalen Bd. LXII zu finden ist, hat der berühmte englische Physiker Wheatstone einen Differential-Widerstandsmesser beschrieben, mittelst dessen sehr kleine Unterschiede zweier elektrischer Widerstände beobachtet werden können. Da die dabei vorgeschlagene Methode unabhängig ist von allen Schwankungen in der Stärke des benutzten elektrischen Stroms, so scheint mir die Anwendung derselben nicht allein vortheilhaft, um zu erfahren, wer von zwei gegebenen Widerständen der gröfsere sey, sondern auch um den absoluten Leitungswiderstand zu messen. Diefs läfst sich nämlich mittelst eines veränderlichen Widerstandes, wie z. B. des eines *Rheostats* oder *Rheochords*, mit Leichtigkeit bewerkstelligen.

Wenn z. B. *A* und *B* zwei solche Widerstände sind, von denen *B* das Rheochord einschliefst, so können sie dadurch vollkommen gleich gemacht werden. Schaltet man nun in *A* den Leitungswiderstand ein, welchen man messen will, so kann man durch Aenderung des Rheochords die Gleichheit wiederherstellen, und dadurch ein Maafs des unbekannten Widerstands erhalten. Da man ein Galvanometer mit astatischer Nadel anwenden kann, so mufs die Methode im höchsten Grade empfindlich seyn.

Um indefs alle Genauigkeit zu erreichen, deren diese Methode fähig ist, mufs man die Form, welche Wheatstone seinem Instrumente gegeben hat, modificiren, damit man dasselbe zur Messung zweier vollkommen gleicher Widerstände ajustiren, und auch die vortheilhafteste Constructionweise desselben berechnen könne.

Sey k (Fig. 12. Taf. I) ein Rheomotor mit der elektromotorischen Kraft k, der ganze Widerstand $AkB = r$, und i die Stromstärke in r. Wenn der Strom sich bei A und B in zwei Theile theilt, zwischen welchen überdiefs eine Brücke CD geschlagen ist, und es bezeichnen $r_1\, i_1$; $r_2\, i_2$; $r_3\, i_3$; $r_4\, i_4$ und $r_0\, i_0$, wie es die Figur zeigt, die Widerstände und die Stromstärken in den einzelnen Theilen der Verzweigung, so werden [1]):

$$i = \frac{w}{rw + v} \,.\, k$$

$$i^1 = \frac{r_3(r_2 + r_4) + r_0(r_3 + r_4)}{rw + v} \,.\, k$$

$$i_2 = \frac{r_4(r_1 + r_3) + r_0(r_3 + {}_4)}{rw + v} \,.\, k$$

$$i_3 = \frac{r_1(r_2 + r_4) + r_0(r_1 + r_2)}{rw + v} \,.\, k$$

$$i_4 = \frac{r_2(r_1 + r_3) + r_0(r_1 + r_2)}{rw + v} \,.\, k$$

$$i_0 = \frac{r_3 r_2 - r_4 r_1}{rw + v} \,.\, k,$$

worin der Kürze halber gesetzt ist:

$$v = r_1 r_3 (r_2 + r_4) + r_2 r_4 (r_1 + r_3) + r_0 (r_1 + r_2)(r_3 + r_4)$$

$$w = (r_2 + r_4)(r_1 + r_3) + r_0 (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)$$

Aus dem Ausdruck für i_0 erhellt, dafs wenn $r_4 = r_2$, und r_0 ein Galvanometer mit astatischer Nadel enthält, diese keinen Strom anzeigen darf, sobald man zugleich hat $r_3 = r_1$. Wenn sich also in r_3 ein Rheochord befindet, so mufs man damit wieder $i_0 = 0$ machen können; damit aber die Empfindlichkeit in der Herstellung von $r_3 = r_1$ grofs sey, wird erfordert, dafs, wenn

$$r_4 = r_2 \text{ und } r_3 = r_1 + \varepsilon$$

(worin ε eine sehr kleine Gröfse bedeutet), die auf das Galvanometer einwirkende Stromstärke möglichst grofs sey.

Da es, wenn ε sehr klein ist, hinreicht, die erste Potenz desselben beizubehalten, so kann man im Nenner ganz einfach setzen $r_4 = r_2$ und $r_3 = r_1$. Dadurch erhält man:

$$\frac{r_2 \varepsilon k}{[2 r_1 r_2 + r_0 (r_1 + r_2)]\,(2r + r_1 + r_2)}.$$

1) Siehe Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 276.

Hieraus erhellt, dafs i_0 verschwindet, sowohl wenn r_2 sehr klein, als wenn es unendlich ist. Folglich giebt es einen gewissen Werth von r_2, welcher i_0 zu einem Maximum macht, und dieses wird gefunden indem man setzt:

$$\frac{di_0}{dr_2} = 0$$

woraus endlich

$$r_2 = \sqrt{\frac{r_0 r_1 (2r + r_1)}{r_0 + 2r_1}}.$$

Da dieser Ausdruck die bei verschiedenen Versuchen variirenden Gröfsen r und r_1 enthält, so ist klar, dafs man r_2 nicht so nehmen kann, dafs i_0 immer ein Maximum wird. Indefs, weil der. Widerstand im Rheomotor immer ein ziemlich grofser ist, besonders wenn mehre Paare angewandt werden, so ist klar, dafs man, um sich nicht zu sehr von der vortheilhaftesten Constructionsweise zu entfernen, r_2 etwas grofs nehmen mufs. Ich habe daher zum *Widerstandsmesser* folgenden Apparat construirt.

Auf einem Brette (Taf. I. Fig. 13) sind sechs Kupfercylinder *A, B, C, D, E, F* von 60 Mllm. Höhe und 12 Mllm. Durchmesser lothrecht befestigt, und zur Anknüpfung der nöthigen Verbindungsdrähte mit zwei bis drei Schrauben versehen. *C* und *D*, so wie *E* und *F*, sind durch einen kurzen und dicken Kupferdraht vereint. Der Hauptstrom wird in *A* eingeleitet, wo er sich in zwei Theile *ACD* und *AEF* theilt, von denen *AE* das Rheochord enthält. *G* und *H* sind zwei Drahtcylinder, von denen jeder eine Länge von 19 Metern eines 0,55 Mllm. dicken, mit Seide besponnenen Kupferdrahts enthält [1]); diese sind mit einem Ende in *D* und *F* fest geschraubt, und mit dem andern in *B* vereinigt, wo der Hauptstrom herausgeht. Von *C* und *E* führen Drähte zu einem sehr empfindlichen Galvanometer *L*.

Zur Ajustirung des Instruments gehört, dafs der Leitungswiderstand in *CDGB* gleich werde mit dem in *EFHB*. Diefs kann auf folgende Weise geschehen.

Man beginnt damit, dafs man das Galvanometer *L* durch

1) Durch Erfahrung fand ich, dafs es bei diesem Widerstandsmesser vortheilhaft sey, r_2 doppelt so grofs zu nehmen.

das Rheochord auf Null bringt. Bringt man nun das Ende *D* des Drahtes *DG* nach *F*, und das Ende *F* des Drahts *FH* nach *D*, so entsteht eine Abweichung der Galvanometernadel, wenn nicht der Widerstand *DGB* dem *FHB* vollkommen gleich ist; durch die Verschiebung des Rheochords kann man sie aber wieder auf Null stellen. Nun führt man das Rheochord in die Mitte zwischen seiner letzten und ersten Lage und bewerkstelligt die übrige Ajustirung d. h. bringt das Galvanometer abermals auf Null, indem man dazu den Draht *DGB* oder *BHF* erforderlichermafsen verkürzt. Wiederholt man diefs Verfahren einige Male, so gelangt man bald zum beabsichtigten Ziel, den Widerstand in *DGB* vollkommen dem in *BHF* gleich zu machen.

Durch wiederholte Ajustirungsversuche mit dem von mir angewandten Instrument habe ich mich überzeugt, dafs *DGB* und *FHB* bis auf $\frac{1}{10000}$ ihrer absoluten Gröfse gleich sind, wobei ich mich beruhigte, obgleich es sicher möglich wäre, die Gleichheit noch bedeutend weiter zu treiben. Um diesen hohen Grad von Genauigkeit zu erlangen, ist es jedoch nothwendig, nicht beim ersten Ausschlag des Galvanometers stehen zu bleiben, sondern zu warten, dafs es auf Null zeige, nachdem man sich eine längere Zeit vom Instrument entfernt hat. Dieses ist nämlich jetzt im höchsten Grad empfindlich für die Temperatur, so dafs man, wenn die Nadel auf 0° zeigt, nur die Hand der Rolle *G* oder *H* etwas zu nähern braucht, um eine Ablenkung zu erzeugen, welche lehrt, dafs der Widerstand des der strahlenden Wärme der Hand ausgesetzten Kupferdrahts vergröfsert worden ist.

Als zum Elektromotor ein Grove'sches Paar von nicht besonders grofsen Dimensionen angewandt wurde und die Widerstände *AC* und *AE* ziemlich grofs waren, gab das Galvanometer ohne die mindeste Zweideutigkeit eine Veränderung am Rheochord an, der $\frac{1}{150000}$ des absoluten Widerstandes *AE* entsprach. Daraus kann man leicht abnehmen, welche Empfindlichkeit das Instrument für Temperaturen besitzt.

Zur Verallgemeinerung der Rechnung wollen wir annehmen, das Instrument gebe eine Veränderung von $\frac{1}{n}$ des absoluten Widerstandes an. Wir wollen überdiefs das Leitungsvermögen des Kupfers für elektrische Ströme bei t Graden der Celsius'schen Scale mit a_t bezeichnen. Dann ist, wenn ϑ sehr klein, das Leitungsvermögen bei der Temperatur $t+\vartheta$

$$= a_{t+\vartheta} = a_t - \alpha\vartheta$$

wenn man zur Kürze setzt

$$\alpha_t = -\frac{da_t}{dt}.$$

Nach Lenz [1]) ist

$$a_t = 100 - 0{,}250944\,.\,t + 0{,}0002795456\,t^2$$

woraus durch Differentiation

$$\alpha_t = 0{,}250944 - 0{,}0005590912\,t.$$

Bezeichnen wir den gesammten Leitungswiderstand bei t^0 in AC am Widerstandsmesser durch

$$\frac{A}{a_t} = \frac{A}{a_t}(1-m) + \frac{mA}{a_t},$$

worin $1 > m > 0$. Wenn nun die Temperatur im letzteren Theil des Widerstandes $\frac{mA}{a_t}$ auf $t+\vartheta$ steigt, so wird der gesammte Widerstand in AC

$$= \frac{A}{a_t}(1-m) + \frac{mA}{a_t - \alpha_t\,.\,\vartheta} = \frac{A}{a_t} + \frac{m\alpha_t\,.\,\vartheta}{a_t}\,.\,\frac{A}{a_t}.$$

Macht man nun die Veränderung $\frac{m\alpha_t\,.\,\vartheta}{a_t}\,.\,\frac{A}{a_t}$ gleich mit $\frac{1}{n}$ von $\frac{A}{a_t}$, so wird ϑ die kleinste Temperatur-Erhöhung in $\frac{mA}{a_t}$, welche das Instrument angiebt. Solchergestalt erhält man:

$$\frac{m\alpha_t\,.\,\vartheta}{a_t} = \frac{1}{n} \text{ oder } \vartheta = \frac{a_t}{mn\alpha_t}.$$

1) Pogg. Annal. Bd. XLV, S. 118. Da Lenz sich des Reaumur'schen Thermometers bedient, so ist hier die Reduction auf die Celsius'sche Scale gemacht.

Bei der angestellten Probe war die Temperatur des Zimmers etwa 14° C; dann wird

$$a_t = 96,54157 \text{ und } \alpha_t = 0,24312$$

$$\frac{a_t}{\alpha_t} = 397,09.$$

Ist $n = 250000$ und $m = 1$, so wird

$$\vartheta = \frac{1}{629,58}.$$

Ist $m = \frac{99}{100}$, wie es bei einigen Versuchen der Fall war, so findet sich

$$\vartheta = \frac{1}{623,28}.$$

Hieraus geht hervor, welchen aufserordentlichen Grad von Empfindlichkeit für Temperatur das Instrument besitzt, und dieser kann noch gesteigert werden, wenn eine Batterie von mehren Grove'schen Paaren angewandt wird. Diefs hat mich auch veranlafst zu versuchen, ob nicht hiermit ein eben so empfindlicher Wärmemesser wie der Nobili'sche Thermomultiplicator zu erhalten sey. Zu diesem Ende habe ich folgenden Apparat construirt.

Eine flache Spirale *A* (Fig. 14 und 15 Taf. I.) aus einem mit Seide übersponnenen Kupferdraht von 0,21 Mllm. Durchmesser ist aufgehängt an zwei kupferne Verbindungsschrauben *B* und *C*, die befestigt sind in einem hohlen Holzcylinder, welcher von einem Fufse *D* getragen wird. Der Holzcylinder hat in *E* und *F* ein Paar lose Böden, welche wie gewöhnliche Dosendeckel aufgesetzt und abgenommen werden können. Die mit Seide übersponnene Kupferdraht-Spirale ist auf der gegen *F* gewandten Seite mit Kienrufs überzogen.

Diese Vorrichtung, welche ich *galvanisches Differential-Thermometer* nennen will, kann in die Leitung *AC* des Widerstandsmessers eingeschaltet werden. Wenn nun die Galvanometernadel mittelst des Rheochords auf 0° eingestellt ist, so braucht man blofs den Deckel *F* abzuziehen und die Hand in einem Fufs Abstand davor zu halten, um die

die Nadel zur Abweichung zu bringen. Die Gröfse der Abweichung beruht natürlich auf der Beschaffenheit des Rheomotors. Richtet man dieses Differentialthermometer gegen verschiedene Theile des Zimmers, so entstehen verschiedene Ausschläge, wie bei einem empfindlichen Thermomultiplicator.

Eine noch gröfsere Empfindlichkeit würde sicherlich stattgefunden haben, wenn der Kupferdraht in der flachen Spirale nicht mit Seide übersponnen wäre, denn diese mufste einen Theil der strahlenden Wärme absorbiren und mit Schwierigkeit zu dem Kupfer durchlassen. Aber man mufs sich erinnern, dafs es nicht nothwendig ist r_1 zu klein zu nehmen, um das Galvanometer mit dem Rheochord auf 0° stellen, und z. B. Milliontel von r_1 ablesen zu können. Damit ϑ so klein als möglich bleibe, ist es vortheilhaft, dafs m sehr nahe $= 1$ sey, was erfordert, dafs der Widerstand der Kupferdrähte, welche das Differentialthermometer mit A und C des Widerstandsmessers verknüpfen, äufserst klein sey im Verhältnifs zum Widerstand der Spirale. Nicht unbedeutend würde die praktische Schwierigkeit seyn, in einem kleinen Raum einen langen Metalldraht ohne gegenseitige Berührung seiner Theile anzubringen, sobald er nicht mit Seide übersponnen wäre. Indefs ist diese Schwierigkeit vielleicht nicht unüberwindlich. Am vortheilhaftesten würde es wohl seyn, einen dünnen Eisendraht zu gebrauchen, dessen Leitungsvermögen nur ungefähr $\frac{1}{6}$ von dem des Kupfers ist und zugleich schneller wie dieses mit der Temperatur variirt.

Es hält schwer, die Gränzen der mit diesem Instrumente möglicherweise zu erreichenden Empfindlichkeit zu bestimmen. Die Uebelstände desselben sind: 1) dafs es, wegen seiner Empfindlichkeit gegen Nebeneinflüsse der Wärme, viel Sorgfalt in der Handhabung verlangt, und 2) dafs der Ausschlag nicht so schnell erfolgt wie bei dem Thermomultiplicator; letzterer Uebelstand ist indefs nicht von so grofser Bedeutung und rührt wohl hauptsächlich von dem Seiden-Ueberzug des Kupfers her.

Dagegen gewährt das Instrument den nicht unbedeutenden Vortheil, dafs es eine geringe Temperatur-Erhöhung nicht nur angiebt, sondern auch, durch erneute Einstellung des Rheochords, messen läfst. Leicht findet man nämlich, dafs die Temperatur-Erhöhung ist.

$$\vartheta = \frac{a_t}{m n \alpha_t},$$

worin m, a_t und α_t ihre frühere Bedeutung haben, und n das Verhältnifs zwischen der Gröfsenveränderung am Rheochord und dem gesammten Widerstand r_1 bezeichnet.

III. *Untersuchungen über subjective Farben; von* Ernst Brücke,

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Denkschriften der K. K. Akademie d. Wissenschaften. Bd. III.)

Als Fechner vor nunmehr zwölf Jahren seine schöne Abhandlung über die subjectiven Complementarfarben schrieb[1]), sagte er im Eingange, es scheine ihm, als ob wir uns mehr am Anfange als am Ende unserer Kenntnifs dieses Gegenstandes befänden. Dasselbe, glaube ich, kann man trotz unleugbarer Fortschritte, welche an einzelnen Orten gemacht sind, noch heutzutage mit Recht aussprechen.

Wer sich andauernd mit den hieher gehörigen Erscheinungen beschäftigt, dem wird es bald fühlbar werden, dafs man ihre reiche Mannigfaltigkeit in einen Schematismus hineingezwängt hat, welcher für die umfassende Deutung derselben wenig geeignet ist.

Wenn man die verschiedenen Erklärungen überblickt, welche von den Erscheinungen der subjectiven Complementarfarben gegeben sind, so lassen sie sich im Allgemeinen

1) Pogg. Ann. XLIV, 221.

auf drei Hauptprincipien zurückführen und nach denselben ordnen. Diese sind:

1. Das Princip der Abstumpfung der Retina für die objectiv angeschaute Farbe, wie solches vom Pater Scherffer in seiner *Dissertation sur les couleurs accidentelles* [1]) aufgestellt ist.

2. Das Princip der durch die ursprünglich angeschaute Farbe hervorgerufenen secundären Erregungszustände der Netzhaut, wie dieses von Sir David Brewster [2]) und von Plateau [3]) in verschiedener Weise angewendet wurde.

3. Das Princip des Contrastes, d. h. der Einwirkung einer Farbe auf unser Urtheil über eine andere, vielleicht das älteste von allen, welches, wie es scheint, zuerst durch Prieur de la Côte d'Or in die physiologische Betrachtung dieses Gegenstandes hinein gebracht worden ist [4]).

Jedes dieser Principe hat seine Berechtigung, aber keines kann als gemeinsamer Ausgangspunkt zur Erklärung aller Erscheinungen benutzt werden.

Um eine deutlichere Einsicht in die Entstehung der subjectiven Complementarfarben zu erlangen, muſs man meiner Meinung nach zunächst streng zwischen zwei Momenten unterscheiden: erstens, der Veränderung, welche irgend ein Theil der Nervenhaut in seinem Erregungszustande erleidet, und zweitens, der Veränderung, welche eine gröſsere Lichtmenge von einer bestimmten Farbe in der Weise in unserm Sensorium hervorbringt, daſs wir nunmehr die Erregungszustände unserer Sehnervenelemente anders beurtheilen, als dieſs der Fall seyn würde, wenn der gröſste Theil unseres Sehfeldes nicht mit farbigem, sondern mit weiſsem Lichte erhellt wäre.

Ferner scheint es mir nothwendig, daſs man vorsichtiger als bisher in der Verallgemeinerung der gefundenen Sätze zu Werke gehe und nicht ohne Weiteres aus einer Er-

1) *Journal de physique de Rozier, tome XXVI, année* 1785.

2) *Phil. Magazine, Mai* 1834, *T. IV, p.* 354.

3) *Annales de Chimie et de Physique, Tome LVIII, p.* 337.

4) Vergl. die Abhandlung von Plateau.

scheinung, welche man bei einer Farbe wahrgenommen hat, auf analoge Erscheinungen bei anderen Farben schliefse, ganz abgesehen von den subjectiven Verschiedenheiten, welche in den Augen der einzelnen Beobachter liegen.

Um diese Anforderungen näher zu begründen, will ich einige Versuche mittheilen, welche ich über subjective Complementarfarben angestellt habe.

I. Wenn ich zu meiner rechten Hand eine gewöhnliche Studierlampe hinstelle, so dafs das Licht derselben von der Seite her auf mein rechtes Auge fällt, aber das linke vor demselben durch die Nasenwurzel geschützt ist, und nun das auf einen weifsen Grund projicirte Doppelbild eines schwarzen Gegenstandes betrachte, so ist dasjenige Bild, welches dem linken Auge angehört, also wenn ein fernerer Gegenstand als das Object fixirt wird, das rechte grün, das andere roth. Das Grün zieht etwas ins Meergrün, das Roth ist ein schmutziges Braunroth. Stelle ich die Lampe zu meiner linken Hand, so kehrt sich die ganze Erscheinung um. Bringe ich die Bilder zur theilweisen Deckung, so erscheinen sie da, wo sie sich decken, schwarz.

Zum Gelingen dieses Versuches ist es nothwendig, dafs von dem schwarzen Objecte, welches das Doppelbild erzeugt, kein Licht in die Augen reflectirt werde. Ich bediene mich gewöhnlich einer Scheibe aus schwarzem Steingut von etwa 1 Zoll Radius, welche ich in der Weise schief halte, dafs von ihr das Licht der Lampe nicht in die Augen reflectirt werden kann, und projicire dann das Doppelbild derselben auf einen etwas weiter entfernten weifsen Grund.

Dieser Versuch ist nichts, als die Umkehrung des von Dr. Smith zu Fochabers beschriebenen Experiments, dessen Sir David Brewster in seiner Abhandlung über Schwingungen in der Netzhaut erregt durch die Wirkung leuchtender Punkte und Linien [1]) erwähnt, dafs aber bis jetzt noch keiner genaueren Analyse unterworfen ist.

1) Pogg. Annalen der Physik und Chemie, XXVII, 490.

Man wird dem Verständnisse der Erscheinung alsobald näher geführt, wenn man während desselben abwechselnd und rasch hintereinander das bestrahlte und das nicht bestrahlte Auge schliefst. Dann bemerkt man, dafs der weifse Grund im ersteren Falle roth, im letzteren grün wird. Hiernach läfst sich vorhersagen, dafs, wenn man das Doppelbild eines weifsen Gegenstandes auf schwarzem Grunde betrachtet, das dem bestrahlten Auge angehörende Bild grün, das andere roth erscheinen werde, was auch im Einklange mit der Angabe von Smith der Fall ist. Wenn also weifses Licht dem bestrahlten Auge grün, dem nicht bestrahlten roth erscheint, so ist es klar, dafs bei Betrachtung des Doppelbildes eines schwarzen Gegenstandes auf weifsem Grunde, das dem bestrahlten Auge angehörende Bild roth, das dem nicht bestrahlten angehörende grün erscheinen mufs, da im gemeinsamen Sehfelde an der Stelle des Ersteren der Eindruck von Grün, an der des Letzteren der Eindruck von Roth ausfällt. Untersuchen wir also zuerst, weshalb dem bestrahlten Auge weifses Licht grün erscheint.

Die Umhüllungen des innern Auges, *tunica conjunctiva, sclerotica* und *chorioidea* bilden keine vollkommen undurchsichtige Decke, sondern lassen, namentlich bei blauen Augen, bei welchen auch die Chorioidea weniger stark pigmentirt ist, noch eine bedeutende Menge von Licht durch.

Da dieses Licht trübe Medien durchwandert hat, so bestrahlt es nicht einen bestimmten Fleck der Netzhaut, sondern verbreitet sich diffus auf derselben. Dieses Licht kann ferner nicht ungefärbt seyn, da es erstens durch ein mehrfaches dichtes Netz von Blutgefäfsen, zweitens durch die Pigmentschicht der Chorioidea hindurch gegangen ist, und da das Blut roth, das Chorioidalpigment des Menschen aber schön braun ist, so ist leicht ersichtlich, dafs das Licht, welches nicht durch die Pupille, sondern von der Seite her durch die Sclerotica und Chorioidea in das Auge dringt, in demselben einen bräunlich rothen Schein verbreiten mufs. Dieser rothe Schein aber, der dauernd über

das innere Auge verbreitet ist, macht die Retina relativ unempfindlich gegen das Roth des durch die Pupille einfallenden weifsen Lichtes, und deshalb macht dieses den Eindruck von Grün.

Auch durch das obere Augenlied hindurch, kann noch eine gewisse Menge rothen Lichtes einfallen und eine ähnliche Wirkung hervorbringen, wovon man sich in folgender Weise leicht überzeugen kann. Man richte sich, während man ein Auge mit der Hand bedeckt, so gegen das Licht, dafs das obere Augenlied scharf bestrahlt ist, ziehe aber dasselbe so weit nach abwärts, dafs keine Strahlen mehr direct auf die Cornea und Sclerotica fallen können, und betrachte dann ein weifses Blatt Papier, so wird man bemerken, dafs dieses grün erscheint und dafs diese Farbe schwindet, wenn man die auf das Auge fallenden Strahlen abblendet. Auf der anderen Seite kann man sich aber wiederum überzeugen, dafs auch diejenigen Strahlen, welche nicht durch das obere Augenlied, sondern nur durch die Sclerotica und Chorioidea gegangen sind, dieselbe Wirkung ausüben.

Man kann nämlich bei Anstellung des oben beschriebenen Versuches, bei welchem ein gefärbtes Doppelbild beobachtet wurde, den äufseren Augenwinkel ganz nach aufsen ziehen, und das obere Augenlied gegen den oberen, das untere gegen den unteren Orbitalrand hin schieben, ohne dafs die Farben defshalb verschwinden.

Die Erscheinungen, welche bei diesen Versuchen auftreten, sind unter Umständen in der That sehr auffallend. Begebe ich mich Abends in ein weifses Zimmer, in welchem sich aufser meiner Studierlampe, von der ich die Milchglaskuppel mit dem sie tragenden Metallringe entfernt habe, keine Beleuchtung befindet, und halte nun, während ich das eine Auge geschlossen habe, diese Lampe so neben das andere, dafs mir die Flamme selbst nicht sichtbar ist; so sehe ich die weifsen Wände grün, und alles Licht, das mir von hellfarbigen Gegenständen zukommt, erscheint mir grünlich, so dafs ich fast den Eindruck habe, als ob ich

durch ein grünes Glas sehe. Es kann wahrlich befremden, dafs diefs davon herrühren soll, dafs aufser dem Lichte, welches die Gegenstände in mein Auge reflectiren, noch anderweitig rothes Licht auf meine Retina einwirkt, ja man sollte vielmehr auf den ersten Anblick glauben, dafs diefs die Gegenstände mit einem rothen Schimmer überziehen müsse, und dennoch glaube ich mit guten Gründen zeigen zu können, dafs die von mir gegebene Erklärung die richtige ist.

Bei der Beobachtung der oben beschriebenen Doppelbilder kann man sich zunächst leicht davon überzeugen, dafs der Farbenunterschied beider Bilder von dem seitlich auf das eine Auge einstrahlenden Lichte herrührt, indem er verschwindet, wenn man dasselbe abblendet.

Man kann sich ferner schon im Voraus sagen, dafs dieses durch die gefäfsreichen Bedeckungen einfallende Licht vorherrschend roth seyn müsse, und es ist auch leicht, sich hievon durch die Beobachtung zu überzeugen. Wenn man sich mit geschlossenen Augen gegen das helle Lampenlicht wendet, so sieht man wie natürlich einen lebhaft rothen Schein über das ganze Sehfeld verbreitet. Bedeckt man nun das eine Auge vollständig durch einen undurchsichtigen Körper und bringt vor das andere geschlossene Auge einen kleinen Schirm von der Gröfse der Hornhaut, so dafs das Licht abgeblendet wird, welches vorher durch das Augenlied in die Pupille einfiel, so tritt im ersten Augenblick fast völlige Dunkelheit ein, nach kurzer Zeit aber zeigt sich immer deutlicher wieder ein rother Schimmer, der, wenn nun auch dieses Auge vollständig bedeckt wird, einem dunkelgrünen Nachbilde von kurzer Dauer Platz macht.

Wenn man ferner bei der Beobachtung der Doppelbilder zwischen sein Auge und die Lichtquelle ein rein rothes Glas einschiebt, so ändert diefs die Erscheinung nicht; schiebt man dagegen ein grünes Glas ein, welches das rothe Licht nicht oder nur in äufserst geringer Menge durchläfst, so verschwindet der Farbenunterschied der Bil-

der vollständig. Mein Auge ist gegen die feinsten Farbenunterschiede sehr empfindlich. Ich sehe die Farben der besagten Doppelbilder nicht nur beim Lampenlichte, sondern auch beim gewöhnlichen Tages-, ja selbst beim Mondlichte, kurz überall, wo mir eine Lichtquelle dient, welche Roth noch in einiger Menge enthält; bei dem fast rein gelben Lichte einer Weingeistlampe aber, deren Docht mit Kochsalz eingerieben ist, nehme ich sie nicht mehr wahr.

Alle diese Versuche zeigen übereinstimmend, dafs der Schein des Grünen veranlafst werde, durch das rothe Licht, welches durch Sclerotica und Chorioidea auf die Retina fällt, und sie relativ unempfindlich macht gegen die rothen Strahlen des durch die Pupille einfallenden Lichtes. Wir haben hier also eine Gesichtstäuschung im eigentlichen Sinne des Wortes vor uns, d. h. einen Fall, in welchem unser Urtheil über die Farbe nicht mit dem actuellen Erregungszustande unserer Netzhaut in Uebereinstimmung ist.

Nachdem wir so die Ursache der Farbe des grünen Bildes kennen gelernt haben, wird es uns leicht seyn, auch die des rothen zu erklären. Der Ort des rothen Bildes im Sehfelde entspricht in dem bestrahlten Auge einer Stelle der Netzhaut, welche durch die Pupille kein Licht erhält, sondern nur durch den im Auge verbreiteten rothen Schimmer schwach erhellt ist, in dem nicht bestrahlten Auge dagegen einer solchen, welche durch die Pupille weifses Licht erhält, welches hier im Gegensatze zu dem grünen Tone, in dem das Weifs von dem bestrahlten Auge gesehen wird, röthlich erscheint, und somit erklären wir das zweite Bild für roth.

II. Ich schlofs in einem grofsen Zimmer, in welches das Himmelslicht frei einfiel, die Fensterladen, in deren einem sich ein rechteckiger Ausschnitt von 13 Zoll Höhe und $10\frac{1}{2}$ Zoll Breite befand. Diesen verschlofs ich mit einem rein rothen Glase. Ich setzte mich nun vor diese Oeffnung und hielt mir die oben erwähnte schwarze Scheibe in der Weise vor, dafs sich ihr einfaches Bild auf den

rothen Grund projicirte. Das Bild war grün. Das rothe Licht, welches den gröfsten Theil der Netzhäute bestrahlte, hatte also in den nicht bestrahlten Theilen die complementare Farbe erregt. Von vieren meiner Zuhörer, den HH. Gebrüdern Lichtenfels, Hrn. Fröhlich und Hrn. Ruprecht, welche ich zur Controle meiner Versuche herbeigezogen hatte, ohne ihnen vorher etwas von meinen Resultaten zu sagen, sahen drei das Bild gleichfalls grün; nur einer nannte das Bild auffallender Weise violett.

Ich will von jetzt an die Farbe, welche auf einem solchen beschatteten Theile der Netzhaut hervorgerufen wird, die inducirte Farbe nennen, die, welche sie hervorruft, die inducirende.

Man sollte nun nach dem allgemeinen Schema, welches man sich für die Erzeugung der subjectiven Farben entworfen hat, erwarten, dafs unter analogen Umständen jedes farbige Glas wenigstens bei der Mehrzahl der Individuen die der seinigen complementare Farbe inducire, aber die Erfahrung zeigt, dafs dieses bei weitem nicht der Fall ist. Ich setzte an die Stelle des rothen Glases ein grünes, und jetzt stimmten wir alle darin überein, dafs die Scheibe gleichfalls grün sey, nur am äufseren Umkreise der Scheibe zeigte sich ein schmaler rother Rand, auf dessen Erklärung ich später zurückkommen werde [1]). Setzte ich an die Stelle des grünen Glases ein violettes, welches aber keineswegs rein war, sondern noch Strahlen von allen Farben, namentlich viel Roth, durchliefs, so ward das Bild schön blau oder violett. Zwei von uns fanden es mehr blau, die anderen wie ich selbst mehr violett; aber alle waren wir darin einig, dafs die Farbe wenigstens etwas mehr Blau oder etwas weniger Roth enthalte, als die des Glases. Es scheint, dafs sich hier gleichsam zwei Erregungszustände bekämpft haben, einer von den rothen Strahlen ausgehend zum complementaren Grün, einer vom Violett zu derselben Farbe, und dafs diese als Zwischenfarbe Blau oder Blau-Violett gaben.

1) Vergl. S. 429.

Ein blaues Glas, dafs noch alle Farben durchliefs und nur einen Theil des Orange absorbirte, gab kein bestimmtes Resultat, indem bei Anwendung desselben das Bild einigen blau, anderen grün erschien. Mit einem gelben Glase, welches alle Farben durchliefs und nur das Indigo gröfstentheils absorbirte, stellte sich eben so wenig eine recht entschiedene Farbe heraus. Einigen erschien sie schwach blau, anderen gelbgrün. Ich sah die Scheibe sehr dunkel, fast schwarz, nur lagerte auf derselben ein gelblicher Schimmer. Die Farbe war aber nicht constant, sondern ging bald ins Grünliche über und konnte selbst zeitweilig einem wenig intensiven Dunkelgraublau Platz machen.

Bei allen diesen Versuchen mufs man sorgfältig darauf achten, dafs man die Scheibe ruhig halte und fest mit den Augen fixire, damit sie sich immer auf derselben Stelle der Netzhäute abbilde, weil sonst Nachbilder entstehen, welche zu Irrungen Veranlassung geben.

Eine neue Reihe von Erscheinungen tritt auf, wenn man die schwarze Scheibe in kleinen Elongationen hin und her bewegt. Man kann diesen Bewegungen leicht solche Ausdehnung und Geschwindigkeit geben, dafs man sehr deutlich begränzt zwei sich theilweise deckende Scheiben sieht, welche den Orten entsprechen, an welchen die Geschwindigkeit $= 0$ wird, während man die dazwischenliegende Bahn des Körpers nur als einen matten Schimmer wahrnimmt. Bei Anwendung des grünen Glases nur sieht man die sich deckenden Theile des Doppelbildes tief dunkelgrün, die sich nicht deckenden roth. Bei diesem Versuche wechselt offenbar für diejenigen Theile der Netzhaut, auf welchen die sich nicht deckenden Theile des Doppelbildes liegen, die primäre Erregung zum Grün mit der secundären [1]) zum Roth in so kurzen Intervallen ab, dafs diese Erregungszustände im Sensorium zusammenfallen. Die Summe derselben erzeugt in uns das Gefühl von Roth. Wollten wir hieraus schliefsen, dafs der Erregungszustand der betreffenden Netzhautstellen wirklich der rothen Farbe

1) Des Nachbildes.

entspreche, so müfsten wir annehmen, dafs die Reaction absolut stärker sey, als die primäre Einwirkung. Nehmen wir diefs nicht an, sondern geben nur zu, dafs sie derselben höchstens gleich sey, so kann auch der Erregungszustand nur dem Grau entsprechen. Nimmt man an, dafs die Reaction stärker sey als die primäre Einwirkung, so entfernt man sich offenbar aus dem Kreise der mechanischen Vorstellungen, welche wir allein benutzen dürfen, um uns ein Schema für den Zusammenhang von Naturerscheinungen zu entwerfen, und wir würden auf diesem Wege direct zu dem Schlusse geführt werden, dafs ein mit abwechselnd grün und schwarzen Sectoren bemalter Farbenkreisel bei seiner Bewegung Roth geben müsse, was gewifs noch Niemand gesehen hat. Giebt man hingegen nur zu, dafs die Reaction der primären Einwirkung höchstens gleich seyn könne, so sieht man sich zu der Annahme genöthigt, dafs durch die Menge des grünen Lichtes, welche in unsere Augen fällt, eine solche Verstimmung in unserem Sensorium eingetreten sey, dafs wir die Empfindung eines Erregungszustandes der Netzhaut als roth bezeichnen, welchen wir, wenn unser übriges Sehfeld von weifsem Lichte erhellt gewesen wäre, nur als Grau oder vielleicht gar als grünlich empfunden haben würden.

Ein ähnliches Resultat ergab sich, wenn ich das violette Glas einsetzte. Dieses Glas liefs, wie schon oben erwähnt, viel Roth durch; seine Complementarfarbe war also, wie dieses auch die Beobachtung der farbigen Schatten und der Nachbilder zeigte, nicht reines Gelb sondern Grüngelb. Die sich nicht deckenden Theile des Doppelbildes, welches durch Bewegung der Scheibe hervorgebracht wurde, zeigten sich nun dunkel olivengrün, wie wenn eine gelbgrüne Farbe dünn auf einen dunklen Grund gestrichen ist, während die sich deckenden Theile durch die inducirte Farbe schön violett oder blau gefärbt waren. Hierbei war das blaue Feld für uns alle sichtlich bedeutend heller als die grünen Felder, während doch die Netzhautstellen, welche Blau

empfanden, dauernd, die, welche Grün empfanden, nur vorübergehend beschattet waren.

Bei Anwendung des rothen Glases waren die sich deckenden Theile des Doppelbildes grün, und eben so die sich nicht deckenden, nur sah man durch die letzteren, namentlich in der Nähe der ersteren, den rothen Grund hindurchwirken.

Nach diesen Versuchen lassen sich, wie ich glaube, die Erscheinungen der farbigen Schatten in einer schärferen Weise betrachten als es bisher geschehen ist. Man kann sich nämlich die Frage stellen, ob die Farbe des Schattens wirklich der Erregungszustand der betreffenden Netzhautstelle entspreche oder nicht. Betrachte ich den rothen Schlagschatten, welchen ein Körper hinter einer grünen Glastafel auf einen weifsen Grund wirft, so ist sicher, dafs das dem Schatten entsprechende Netzhautfeld nicht von rothem sondern nur von neutralem [1]) Lichte erregt wird. Ich kann auch nicht annehmen, dafs das grüne Licht auf diesem Netzhauttheile roth inducire; denn Grün inducirt, wie wir oben gesehen haben, nicht die ihm complementare, sondern die ihm gleiche Farbe. Man kann also nur annehmen, entweder, dafs der Erregungszustand jenes Netzhautfeldes der Wirkung des neutralen Lichtes entspricht, und nur die durch das grüne Licht in unserem Sensorium hervorgebrachte Verstimmung bewirkt, dafs wir ihn als Roth empfinden, oder dafs das grüne Licht die Netzhaut so verändert, dafs die von ihm nicht getroffenen Stellen von neutralem Lichte in einen Erregungszustand versetzt werden, der dem Roth entspricht. Da wir aber oben gesehen haben, dafs wir in Fällen, in welchen der Erregungszustand eines Netzhautfeldes sicher nur dem Grau oder gar dem Graugrün entspricht, lediglich durch die Verstimmung unseres Sensoriums Roth empfanden, so würde die letztere der beiden Annahmen eine unnöthige und bis jetzt durch nichts gerechtfertigte Hypothese seyn. Dasselbe, was über die rothen Schatten im grünen Lichte gesagt ist, gilt von den

1) Weifsem, grauem.

gelben Schatten im violetten Lichte. Bei den grünen Schatten im rothen Lichte kann man allerdings darauf rechnen, dafs das Roth auf dem dem Schatten entsprechenden Theile der Netzhaut das ihm complementare Grün inducire; aber man darf diefs nicht auf andere Farben übertragen, ehe man sich auf die oben von mir beschriebene Weise überzeugt hat, dafs sie wirklich im Stande sind, ihre Complementarfarben zu induciren.

Dasselbe, was hier von den farbigen Schatten gesagt ist, gilt von den sogenannten Spiegelversuchen, wie sie von Fechner, Dove und Ragona-Scina[1]) angegeben sind und wird von jedem Kundigen leicht und ohne weitere Auseinandersetzung auf sie angewendet werden.

Es ist hier auch der Ort, von dem schmalen rothen Rande zu sprechen, welcher sich in dem Seite 425 beschriebenen Versuche um die grüne Scheibe zeigte. Wenn man das Glas fortnahm, so bemerkte man leicht, dafs dieser Saum von keinem Theile der hinteren unbeleuchteten Fläche der Scheibe herrührte, sondern von der heller erscheinenden Gegenansicht des Randes derselben. Da nun aufser einer geringen Lichtmenge, welche an einzelnen Stellen durch die Fugen der Fensterladen fiel, alles Licht, welches in das Zimmer gelangte, durch die grüne Glastafel gegangen war, so war auch gewifs in jenem, welches die Gegenansicht der schwarzen Scheibe beleuchtete, noch Grün im Ueberschufs, und dennoch erschien dieselbe roth, so grofs war die Verstimmung, welche die Masse des grünen Lichtes im Sensorium hervorgebracht hatte. In derselben Weise entstand bei Anwendung des violetten Glases ein gelbgrüner Saum. Aus diesen und anderen ähnlichen Beobachtungen kann man für die Statik der Farbenempfindungen folgenden sehr auffallenden Satz ableiten: Wenn das Sehfeld in gröfserer Ausdehnung mit einem sehr intensiv gefärbten Lichte erhellt ist, so kann uns dieselbe Farbe, wenn sie uns in geringerer Intensität, d. h. mehr mit neutralem

1) Vergl. Pogg. Annalen der Physik und Chemie, Bd. 44 und 45 und die *Raccolta fisico-chimica del Zantedeschi. II.* 207.

Grau gemischt, dargeboten wird, als complementar erscheinen.

Es kann dieser Satz auf den ersten Anblick paradox erscheinen und dennoch läfst er sich leicht auf allgemeine und unläugbare Naturgesetze zurückführen. Wir wissen alle, dafs wenn wir aus dem Hellen in das Dunkel, aus dem Warmen in das Kalte versetzt werden, uns das Dunkel doppelt dunkel, das Kalte doppelt kalt erscheint. Wir können diefs zurückführen auf die Modification der Erregbarkeit für äufsere Eindrücke, welche die peripherischen Theile unseres Nervensystems erlitten haben; aber wir müssen anderweitig zugeben, dafs die Erregbarkeit des Centralorgans des Nervensystems, des Heerdes des Bewufstseyns, durch ihm zugeleitete Eindrücke gleichfalls modificirt werden kann. Hierin liegt die Quelle der Ge- und Verwöhnung, hierin ist das Vermögen begründet, die charakteristischen Eigenschaften der Dinge durch Vergleichungen mit anderen für die subjective Anschauung schärfer hervortreten zu lassen. Der, welcher an das Gute, das Treffliche gewöhnt ist, der wird von dem Schlechten heftiger afficirt und urtheilt strenger darüber als der, welcher im Kreise des Mittelmäfsigen dahinlebt. Der, welchen Trübsal umnachtet, jauchst auf bei einem schwachen Sonnenblick des Glücks, welcher an dem Günstlinge des Schicksals spurlos vorüberstreift. So wie es sich mit der Stimmung verhält, welche in uns als Product zahlreicher und mannigfaltiger Eindrücke entsteht, so verhält es sich auch mit unserer Empfänglichkeit für die Eindrücke, die uns einfach durch die Erregungszustände unserer einzelnen Sinnesnerven zugeleitet werden. Die Kunst des Malers und des Musikers weifs diese Veränderlichkeit unserer Receptivität für ihre Zwecke auszubeuten und durch eine geschickte Zusammenstellung der Gegensätze unsere sinnliche Stimmung nach ihrem Willen zu modeln.

Wenn sich nun gleich in der physikalischen Theorie der Farben durchaus kein Anhaltspunkt findet, um die Complementarfarben an und für sich als Gegensätze zu be-

trachten, so ist es doch auf der anderen Seite unzweifelhaft, daſs sie für die subjective Anschauung Gegensätze bilden, indem sie sich neben oder nach einander empfunden verstärken; wenn aber ihre Eindrücke im Sensorium einander decken, sich gegenseitig zerstören, und es läſst sich leicht die Mechanik aufdecken, durch welche uns eine Farbe so afficiren kann, daſs wir ihren Gegensatz, ihr Complement zu sehen glauben, wenn dasselbe weder objectiv noch als Erregungszustand in den peripherischen Theilen unserer Sehnervenelemente existirt. Wenn wir angeben, daſs überhaupt irgend eine Farbe vorhanden sey, so sagen wir damit, daſs die Lichtwellensysteme verschiedener Schwingungsdauer nicht in solchen Amplituden mit einander combinirt sind, daſs sie sich unter einander zu Weiſs oder Grau neutralisiren. Unser ganzes Urtheil über Farben muſs also wesentlich von der Vorstellung abhängen, welche wir vom neutralen Grau oder, wenn es sich um höhere Lichtintensitäten handelt, vom reinen Weiſs haben. Wenn das Gedächtniſs in unseren Sinnen ein absolutes und mithin die Vorstellung vom Weiſs in uns eine unwandelbare wäre, so würden wir auch immer richtig über die Farben urtheilen, d. h. wir würden nur Grün für grün, Roth für roth etc. erklären. Dem ist aber nicht so; vermöge der Unvollkommenheit unseres sinnlichen Gedächtnisses, nennen wir zu verschiedenen Zeiten Dinge weiſs, welche sich neben einander als höchst verschiedenfarbig erweisen. Wären wir nun disponirt, ein Licht weiſs zu nennen, welches z. B. einen Ueberschuſs an Grün enthält, so würden wir zu derselben Zeit das reine Weiſs für roth erklären; und wiederum ein andermal könnten wir dieses selbe reine Weiſs für grün erklären, wenn wir disponirt wären, ein Licht mit einem Ueberschuſs an rothen Strahlen für weiſs zu halten.

Es ist nun hinreichend bekannt, daſs wenn wir plötzlich eine groſse Menge farbigen Lichtes auf unsere Augen wirken lassen, z. B. wenn wir durch ein farbiges Glas sehen, die Farbe desselben im ersten Augenblicke mit der vollen

Energie auf uns wirkt, diese aber von Moment zu Moment abnimmt und zwar in solchem Maafse, dafs Leute, welche eine farbige Brille tragen, oft, nachdem sie dieselbe kurze Zeit vor den Augen gehabt haben, sich nicht mehr deutlich bewufst sind, dafs sie die Gegenstände in anderen als in den natürlichen Farben sehen. In demselben Maafse aber, in dem für uns die Energie des Farbeneindrucks verloren geht, mufs offenbar auch unsere Vorstellung vom Weifs verändert werden, und wir werden deshalb unmittelbar disponirt, das reine Weifs oder neutrale Grau für complementar gefärbt zu halten, ja wenn die Verschiebung unserer Vorstellung vom Weifs bedeutend ist, so kann uns sogar ein gefärbter Gegenstand in der zu seiner wahren Farbe complementaren erscheinen. Denke ich mir z. B. ich sehe durch ein rein grünes Glas und die Energie des Eindruckes dieser Farbe sey schon so gesunken, dafs ich gemischtes Licht mit einem beträchtlichen Ueberschufs von Grün schon für weifs erklären würde, so müfste ich offenbar ein anderes gemischtes Licht, in dem ein geringerer Ueberschufs von Grün vorhanden wäre, schon für roth erklären, obgleich ich im Normalzustande meiner Empfindungen keinen Augenblick angestanden haben würde, es Grün zu nennen. Auf diese Weise, glaube ich, erklären sich am ungezwungensten die oben angeführten Beobachtungen.

Es bleibt mir nun noch zu erörtern, ob die inducirten Farben, seyen sie nun gleich oder entgegengesetzt zu den erregenden, von einer eigenthümlichen Erregung des Netzhautfeldes herrühren, mit welchem sie empfunden werden, oder daher, dafs dasselbe für die der inducirten complementare Farbe minder empfindlich wird.

Es scheint auf den ersten Anblick, als ob diefs eine ganz müfsige Frage sey, da ja auf die Stellen, an welchen die Induction stattfindet, gar kein Licht einfällt; aber wenn ich in einem ganz dunklen Raume das complementar gefärbte Nachbild eines farbigen Gegenstandes sehe, so fällt auch kein Licht in meine Augen, und doch hat **Fechner** in sehr scharfsinniger Weise gegen **Lehot** und **Plateau**, welche

welche das Gegentheil behaupteten, gezeigt, dafs man dieses Bild von der temporären Unempfindlichkeit der Netzhaut für die Farbe des fixirten Gegenstandes ableiten kann.

Ich mufs deshalb hier zunächst auf die Theorie der Nachbilder und auf die so berühmt gewordene Controverse zwischen Plateau und Fechner näher eingehen, um die Criterien ins Licht zu setzen, nach welchen man beurtheilt, ob eine subjectiv gesehene Farbe in einer positiven Erregung der Netzhaut ihren Grund habe, oder in der Unempfindlichkeit derselben für die Complementarfarbe.

In Rücksicht auf die Versuche Plateau's, durch welche derselbe gezeigt hatte, dafs man wirklich in absoluter Finsternifs noch ein complementares Nachbild von einem farbigen Objecte haben könne, sagt Fechner[1]): »Um diese Erfahrungen in das richtige Licht zu stellen, ist nöthig, zuvor einen Blick auf die subjective Seite des Sehens zu werfen.«

»Es kann nicht in Abrede gestellt werden, dafs im Auge, auch unabhängig von äufseren Lichteinwirkungen, eine Entwicklung von Licht, oder vielmehr von Lichtempfindung, stattfinden kann. Jeder Schlag ins Auge, wo wir Funken sprühen sehen, die Druckfiguren Purkinje's und so viele andere Phantasmen, die wir hervorbringen können, indem wir das geschlossene Auge in gewisse abnorme Verhältnisse setzen, lehren diefs. Ja bei einiger Aufmerksamkeit wird man selbst finden, dafs wenn man die Augen schliefst, sey es auch in einem ganz finstern Zimmer, ohne übrigens das Auge in seinen natürlichen Verhältnissen zu stören, doch weder eine absolute noch gleichförmige Dunkelheit in demselben vorhanden ist, sondern dafs die Dunkelheit sich mit formlosem Lichtstaub oder Lichtdunst gleichsam durchzogen zeigt, der wenigstens in meinem Auge reichlich genug vorhanden ist. Purkinje drückt sich hierüber bezeichnend so aus: »Es schwebe in der Dunkelheit ein Chaos von schwachem Lichte«, was sich übrigens zu mannigfachen Figuren gruppiren kann. Unstreitig kann man nicht an-

1) Pogg. Ann. der Physik und Chemie, XLIV. 516.

nehmen, dafs in diesen Fällen eine objective Lichtmaterie im Auge thätig sey, sondern dieselbe organische Energie oder Kraft des Auges, welche, sonst gegen den Reiz des äufseren secundären Lichtagens reagirend, die Empfindung des gewöhnlichen Sehens hervorbringt oder mit dieser Empfindung selbst zusammenfällt, ist auch fähig, auf manche andere Weise von Innen aus angeregt zu werden; ja die Erscheinung des Lichtchaos im geschlossenen ruhigen Auge lehrt, dafs sie in gewissem Grade beständig von selbst angeregt ist. Jede verschiedene Farbenempfindung setzt nun eine verschiedene Actions- oder Reactionsweise des Auges voraus; denn wenn das Auge nur mit und durch seine Reactionsweise das Licht empfindet, so kann diese Reaction für die verschiedenen Empfindungen nicht dieselbe seyn.«

»Diefs vorausgeschickt, wird sich das Verhalten des Auges hinsichtlich der Entstehung der Complementarfarben so darstellen lassen: Die Netzhaut wird an den Stellen, wo sie eine Zeit lang einen gewissen Farbeneindruck erfahren oder eine gewisse Farbenreaction geäufsert hat, für einige Zeit nachher unfähiger auf das Ursächliche dieser Farben zu reagiren, dagegen desto fähiger, diejenigen Farbenreactionen zu äufsern, hinsichtlich deren sie unthätig war, hinsichtlich deren sie ausgeruht hat, *sey übrigens das Ursächliche, was das Auge zur Farbe anregen will, in oder aufser dem Auge.* Hierdurch erklärt sich sehr wohl in Uebereinstimmung mit der früheren Ansicht, wie das an sich zur Lichtentwicklung fähige, ja stets in einiger Lichtentwicklung begriffene Auge, auch wenn gar kein äufseres Licht mehr in dasselbe dringt, doch die Complementarfarben entwickeln kann.«

»Man wird also nach dieser Ansicht den Antheil eines im Auge selbstständig entwickelten Lichtes [1]) an der Erscheinung der Complementarfarben gern zugeben können und zugeben müssen; nur wird man diese Lichtentwicklung nicht erst als überhaupt hervorgerufen durch den vorigen primären Eindruck zu betrachten haben, sondern als bestän-

1) »oder vielmehr einer von innen aus angeregten Lichtempfindung.«

dig im Auge vorhanden und nur erhöht oder vermindert je nachdem das organische Vermögen dazu durch vorherige Ruhe oder starke objective Nöthigung zu derselben Entwicklung gestärkt oder erschöpft ist.«

»In Uebereinstimmung hiermit ist, dafs auch im geschlossenen Auge das complementare Nachbild eines farbigen Gegenstandes, den man auf schwarzem Grunde betrachtet hat, auf das Entschiedenste dunkler, als der übrige Grund des Auges erscheint. Die Erscheinung verhält sich also gerade so, als wenn in diesem Falle das innere Licht sich ebenso in einen empfundenen und nicht empfundenen Theil zerlegte, als bei offenem Auge das äufserliche. Während sich das Nachbild selbst verdunkelt zeigt, zeigt sich zugleich in dessen Umgebung eine Erhellung, wie sie sonst im ruhigen geschlossenen Auge nicht empfunden wird; ein Beweis, dafs der durch die vorherige Betrachtung des Schwarz ausgeruhte Theil der Netzhaut wenigstens relativ an Empfindlichkeit für das innere Licht, oder, wenn man es anders ausdrücken will, an Fähigkeit inneres Licht zu entwickeln gewonnen hat.«

»Ich sehe in der That nicht recht ein«, fährt Fechner fort, »wie die neue Ansicht, welche die Complementarfarben durch eine blofs positive Entwicklung von Lichtempfindung nach vorausgegangener anderer Lichtempfindung erklären will, und eine Ermüdung des Auges als Erklärungsprincip nicht statuirt, bei diesem Versuche etwas anderes erwarten könnte, als gerade umgekehrt ein helles Farbenbild auf dunkel bleibendem Grunde des Auges. Auch wird die neue Ansicht durch den Umstand, dafs Weifs auf Schwarz angesehen nicht wieder ein weifses Nachbild giebt, in Widerspruch mit sich selbst gesetzt; denn wenn auf Betrachtung eines zusammengesetzten Roth ein grünes, und auf Betrachtung eines zusammengesetzten Grün ein rothes selbstständig im Auge entwickeltes Nachbild folgt, so fordert doch wohl die Consequenz anzunehmen, dafs eine Zusammensetzung von Grün und Roth, das ist Weifs, als Nachbild eine Zusammensetzung von Roth und Grün, das

ist auch Weifs, geben sollte, dagegen wir ein dunkles Nachbild wahrnehmen.«

Die zahlreichen Versuche, welche Fechner in seiner Abhandlung anführt, kann ich nur bestätigen, und jeder, der sie nach seinen Angaben wiederholt, wird in ihnen einen neuen Beweis der tiefen Naturwahrheit in den Beschreibungen dieses Physikers und seiner reichen Selbstbeobachtung finden.

Diese in der betreffenden Abhandlung als Beweismittel benutzten Versuche aber führten ihm immer nur eine Art von Nachbildern vor, deren Gesetze er auf's Gründlichste erforschte, während bei Anwendung stärkerer Lichtintensitäten noch eine andere, anderen Gesetzen unterliegende Art von Nachbildern zur Erscheinung kommt, die Fechnern so gut wie irgend einem bekannt sind, welchen er aber in Rücksicht auf die vorstehende Frage wohl nicht die Bedeutung beilegte, welche ihnen, meiner Ansicht nach, zukommt.

Ehe ich mich also über die Natur der Nachbilder weiter aussprechen kann, mufs ich sie in zwei Abtheilungen bringen; die der einen nenne ich positive, die der andern die negativen und verbinde mit diesen Ausdrücken ganz denselben Sinn, welchen man ihnen heutzutage in der Photographie unterlegt. Ein positives Nachbild ist ein solches, in dem das hell ist, was im Objecte hell ist, und das dunkel, was im Objecte dunkel ist; negativ dagegen ist das Nachbild, bei welchem das hell ist, was im Objecte dunkel ist, und umgekehrt.

Die Ausdrücke, positiv und negativ, sind bereits von Plateau auf die Nachbilder angewendet worden, aber in einem andern Sinne. Plateau nennt nämlich alle mit dem Object gleich gefärbten Nachbilder positive, alle complementar gefärbten negative, wir werden indefs in der Folge sehen, dafs es auch complementar gefärbte Nachbilder giebt, welche nach der oben gegebenen Definition entschieden positiv sind. Es ist klar, dafs diejenigen Nachbilder, welche ich negative nenne, dem Erklärungsprincipe

von Scherffer anheim fallen, diejenigen aber, welche ich positive nenne, dem von Plateau, und man könnte die ersteren defshalb als Nachbilder wegen verminderter Erregbarkeit, letztere als Nachbilder wegen abnorm gesteigerter Erregung der Nervenhaut bezeichnen. Einen solchen Unterschied hat schon Darwin [1]) gemacht, indem er *spectra from defect of sensibility* und *spectra from excess of sensibility* unterscheidet, aber er hat ihn nicht richtig durchgeführt, indem er unter der zweiten Rubrik eine Reihe von Erscheinungen beschreibt, die offenbar unter die erste gehören. Ich will nur ein paar möglichst einfache Versuche beschreiben, bei welchen positive und negative Nachbilder sicher und deutlich beobachtet werden können.

Wenn ich durch das grüne Glas, welches ich zu den früheren Versuchen benutzt habe, in die helle Mittagssonne sehe und dann die Augen sorgfältig mit den Händen bedecke und vom Licht abwende, so habe ich nach kurzer Zeit ein blendend helles grünes Bild der Sonne auf dunklem Grunde; nachdem dieses positive Bild eine Zeit lang gesehen worden ist, verschwindet es und macht auf kurze Zeit einem tief purpurrothen Felde, dunkler als der Grund, also einem negativen complementar gefärbten Bilde Platz; dann aber erscheint es wieder, und dieser Wechsel dauert längere Zeit in der Weise fort, dafs das positive Bild, jedesmal während eines längeren Zeitintervalls gesehen wird als das negative; endlich aber bleibt das positive Bild, nachdem es immer schwächer geworden ist, ganz aus. Das negative wird noch einige Zeit gesehen, dann verschwindet auch dieses und die ganze Erscheinung hat ein Ende. Habe ich hingegen durch ein rein rothes Glas nach der Sonne gesehen, so habe ich bei völlig bedeckten Augen ein rothes positives Nachbild derselben, welches mit einem negativen (dunkleren als der Grund) grünen ebenso abwechselt, wie vorher das positive grüne mit dem negativen

1) *New experiments on the ocular spectra of light and colours. Philosophical Transactions* 1786. *V. LXXVI, p.* 313.

rothen. Der Uebergang vom positiven zum negativen Bilde findet immer auf eine und dieselbe Weise statt. Das positive Bild ist nämlich umgeben von einem schwach complementar gefärbten Hofe, der dunkler ist als der übrige Grund. Von diesem Hofe aus nun verbreitet sich die complementare Farbe centripetal über das positive Bild unter gleichzeitiger Verdunklung desselben. Tritt das positive Bild wieder auf, so erscheint die primäre Farbe zuerst in der Mitte des dunkeln Bildes und breitet sich von dort centrifugal aus.

Das positive Nachbild des gewöhnlichen gemischten Lichtes ist, wenn die Lichtintensität nur mäfsig war, farblos; bei gröfseren Lichtintensitäten oder sehr andauernder Einwirkung kann dasselbe sehr lebhafte Farben annehmen. So habe ich, nachdem ich mit freiem Auge in die Sonne gesehen habe, zunächst ein lebhaft hellgrünes oder hellblaues positives Nachbild, meist mit einem rothen oder orangefarbenen gleichfalls noch hellen Saume.

An den positiven Nachbildern lassen sich gewisse Erscheinungen beobachten, welche sie vor den negativen auszeichnen, so dafs man würde erkennen können, ob ein Nachbild positiv oder negativ sey, auch wenn man nicht wüfste, was im Objecte hell, was dunkel war. So kommt der unter dem Namen des Abklingens der Nachbilder durch verschiedene Farben bekannte Farbenwechsel derselben nach meinen Erfahrungen nur bei positiven Nachbildern vor. Sehe ich z. B. auf ein vom directen Sonnenlichte möglichst stark beleuchtetes weifses Feld auf dunklem Grunde hinreichend lange hin, so erhalte ich ein positives grünes Nachbild. Dieses wird, nachdem es einige Zeit gesehen worden ist, blau, violett und endlich tief roth. Alle diese Farben sind noch beträchtlich heller als der Grund; nachdem aber das Roth geschwunden ist, tritt keine neue Farbe auf, das Feld bleibt schwarz, dunkler als der Grund, und damit ist das positive Nachbild in ein negatives übergegangen, welches noch einige Zeit gesehen wird und dann auch verschwindet. Wenn ich aus der Tiefe des Zimmers

durch ein Fenster auf den blauen sehr stark beleuchteten Himmel lange Zeit hingesehen habe, so erhalte ich von demselben ein schön blaues Nachbild, in dem sich die Fensterkreuze dunkel abzeichnen; nach einiger Zeit geht dasselbe durch Violett in Roth über, und wenn dieses verschwunden ist, tritt das negative Nachbild ein, d. h. die Fensterkreuze setzen sich nun hell gegen die früher hell und lebhaft gefärbten, jetzt dunkeln Felder ab. Die dunkeln Felder sollten der Regel nach nun Orange gefärbt seyn, sie sind aber in der That so dunkel, dafs man diese Farbe nicht deutlich wahrnehmen kann.

Bei den complementar gefärbten negativen Nachbildern habe ich einen solchen Farbenwechsel wie den oben beschriebenen niemals beobachtet, sie verändern freilich bisweilen ihre Farbe etwas, aber ich habe sie nie aus einer sogenannten Hauptfarbe in eine andere übergehen sehen.

Ich mufs indessen andererseits hinzufügen, dafs jener Farbenwechsel keineswegs bei allen positiven Nachbildern eintritt. So habe ich ihn niemals an solchen gesehen, welche durch homogenes Licht erregt waren, und ihn im Allgemeinen um so stärker und vollständiger wahrgenommen, je mehr sich das erregende Licht dem weifsen näherte. Ich vermuthe defshalb, dafs er von nichts anderem herrührt, als davon, dafs die positiven Nachbilder der einzelnen das weifse Licht zusammensetzenden Farben zeitlich auseinanderfallen. Hiermit mag es auch zusammenhängen, dafs die Farbenfolge beim Abklingen von den verschiedenen Beobachtern so sehr verschieden angegeben wird.

Es hat ferner schon Fechner gezeigt, dafs die hellen Partien der negativen Nachbilder, wenn Licht in die Augen gelangt, heller werden, und hieraus einen wesentlichen Beweis dafür entnommen, dafs die complementar gefärbten Nachbilder in einer Ermüdung und Abstumpfung einzelner Netzhautpartien ihren Grund haben. Dafs dieses vollkommen richtig sey, davon kann man sich in der That sehr leicht überzeugen. Man lüfte nur bei geschlossenen Augen, wenn das negative Nachbild eingetreten ist, die die

Augen bedeckenden Hände etwas, so wird das ganze Sehfeld heller, aber die hellen Partien der Netzhaut, als die nicht ermüdeten, sind empfänglicher für das objective Licht, und in ihnen nimmt deshalb die Lichtstärke bedeutender zu als in den dunkeln, so daſs das Bild deutlicher wird als es vorher war. Bedeckt man die Augen wieder plötzlich, so schwindet oft das Bild für den ersten Augenblick ganz, gleichsam, als ob man sich ein äuſseres Gesichtsobject verdeckt hätte. Ganz entgegengesetzt verhalten sich die positiven Nachbilder. Lüftet man bei ihnen die die Augen deckenden Hände, so erhellt sich vorzugsweise der dunkle Grund, so daſs der Unterschied seiner Helligkeit und der des Bildes geringer wird als er früher war; und wenn man die Augen öffnet und das Bild auf einen weiſsen Grund projicirt, so erscheint es dunkel auf demselben. Hierbei zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, daſs es nunmehr complementar gefärbt ist zu dem hellen Bilde im verfinsterten Auge. Auch dieses auf den weiſsen Grund projicirte Bild, obgleich es nunmehr in der That negativ ist, unterscheidet sich noch wesentlich von einem gemeinen negativen Nachbilde. Das gewöhnliche negative Nachbild, es mag nun im verfinsterten Auge, auf einem schwarzen Grunde oder auf einem weiſsen Grunde angeschaut werden, ist complementar gefärbt zu dem Objecte, von welchem es herrührt; das durch Projection auf einem weiſsen Grunde aus einem positiven in ein negatives verwandelte Nachbild ist complementar zu eben jenem positiven Nachbilde gefärbt.

Wenn ich das rothe Nachbild, welches ich durch Anschauen der Sonne durch ein rothes Glas habe, auf einen weiſsen Grund projicire, so ist es grün, und wenn ich das grüne Nachbild, welches ich durch Anschauen der Sonne durch ein grünes Glas erhalten habe, auf einen weiſsen Grund projicire, so ist es roth. Hier sind also diese Bilder wirklich complementar gefärbt zu dem Objecte, aber nur deshalb, weil hier das positive Nachbild die Farbe des Objectes trug; denn wenn ich, nachdem ich mit freiem

Auge in die Sonne gesehen und von ihr ein grünes positives Nachbild habe, dasselbe auf einen weifsen Grund projicire, so wird es in ein negatives rothes verwandelt: öffne ich die Augen, während das positive Bild blau erschien, so erscheint auf dem weifsen Grunde ein negatives orangefarbenes. Habe ich von der vorherrschend gelben Flamme meiner Glasbläserlampe nach längerem Arbeiten an derselben das sehr andauernde positive grüne Nachbild mit rothem Rande und projicire es auf einen weifsen Grund, so wird es negativ und roth mit grünem Rande; schliefse ich die Augen wieder, so wird es wieder positiv und grün mit rothem Rande, und diesen Wechsel kann ich mehrmals hinter einander sich mit der gröfsten Regelmäfsigkeit wiederholen sehen.

Es zeigt sich hier also die merkwürdige Erscheinung, dafs ein Feld der Retina gerade gegen diejenige Farbe, welche es subjectiv empfindet, objectiv unempfindlich ist, und ich brauche wohl kaum erst auf die Schwierigkeiten aufmerksam zu machen, welche uns entgegentreten, wenn wir dieses Factum mit den gangbaren Vorstellungen vereinigen wollen, nach welchen unsere Gesichtsempfindungen unmittelbar von Oscillationen innerhalb unserer Netzhaut hergeleitet werden, welche mit denen, durch welche sie erregt werden, von gleicher Schwingungsdauer sind.

Ja es läfst sich diese Erscheinung nicht einmal unter eines der beiden Schemata bringen, nach welchen man bisher die gemeinen complementar gefärbten Nachbilder zu erklären suchte.

Nach der Ansicht von Lehot und Plateau müfste das Auge dieselbe Farbe, welche ihm subjectiv im dunkeln Sehfelde erscheint, auch immer in das objectiv erleuchtete übertragen, und hier findet gerade das Gegentheil statt. Nach Fechner's Ansicht sollte die Farbe, für die das Auge objectiv unempfindlich ist, auch im subjectiven Lichte schwinden. Auch hievon findet in den beschriebenen Versuchen das gerade Gegentheil statt.

Will man die Relationen der Nachbilder im dunkeln

und im objectiv erhellten Sehfelde allgemein auffassen, so mufs man sagen: Empfindet das Auge im dunkeln Sehfelde ein positives Nachbild, so ist es objectiv unempfindlich gegen die Farben, welche ihm subjectiv erscheinen. Bietet sich ihm also ein heller Grund dar, so wird das schwächere subjective Licht von dem stärkeren objectiven übertäubt; was dunkel war, wird hell, was hell war, wird dunkel, und die Farben ändern sich in die complementaren um.

Es ist klar, dafs der Vorgang, auf dem diese Erscheinung beruht, analog ist dem, welcher in den unter No. I. beschriebenen Versuchen das Grün zur Erscheinung brachte. Die subjective Erregung wirkt hier in derselben Weise, wie dort das Licht, welches durch die Sclerotica und Chorioidea in das Auge gedrungen war.

Empfindet dagegen das bedeckte Auge ein negatives Nachbild, so ist es objectiv unempfindlich gegen dieselben Farben, deren Empfindung ihm im subjectiven Lichte mangelt; bietet sich im also, wenn es geöffnet wird, ein heller Grund dar, so bleiben die Farben dieselben, und das Bild ist da dunkler, wo es bei bedecktem Auge dunkler war.

Nach allem bisher Gesagten könnte es indessen noch scheinen, als ob Fechner, in sofern die zum Object complementar gefärbten Nachbilder, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben, sämmtlich negative waren, gegen Plateau im ausschliefslichen Rechte sey, und dennoch ist diefs nicht der Fall, denn es giebt auch positive zum Object regelmäfsig complementare Nachbilder. Dieselben treten allemal ein, wenn ein lebhaft gefärbtes und einigermafsen intensives Licht in die Augen gefallen ist; sie entstehen sofort nach dem Aufhören der Einwirkung desselben, und treten fast unmittelbar an die Stelle des primären Bildes. Hierdurch schon unterscheiden sich diese Nachbilder von den bisher betrachteten, welche immer erst nach einiger Zeit zur Erscheinung kommen, nicht weniger aber durch ihre kurze Dauer, welche in der Regel nur nach

Bruchtheilen einer Sekunde zu messen ist, während die der andern nicht selten Minuten überschreitet. Wegen ihres schnellen Verschwindens übersieht man diese Nachbilder leicht; es giebt aber ein einfaches Verfahren, dieselben sicher zu beobachten und in ihrer Eigenthümlichkeit kennen zu lernen.

Man nehme ein rein rothes Glas und betrachte durch dasselbe eine Zeit lang eine helle Lichtflamme, nachdem man sich derselben bis auf etwa neun Zoll genähert hat, und schliefse die Augen, ohne den Augapfel mit den Augenliedern zu drücken, dann wird man in dem Augenblicke, wo dieses geschehen ist, eine schön grüne Flamme sehen. Die Lichtstärke derselben ist kaum geringer, als die der objectiv gesehenen rothen, ihre Begränzungen sind scharf und die helleren und dunkleren Partien in ihr deutlich, und in demselben Sinne wie in der objectiv angeschauten Flamme gezeichnet.

Hat man sich so mit dieser Art der Nachbilder bekannt gemacht, so nimmt man sie sehr häufig wahr. Befindet man sich, wie dieses bei den von mir oben beschriebenen Versuchen der Fall war, in einem Zimmer, in welches das Licht nur durch eine gefärbte Glasscheibe hineinfällt, und richtet sein Auge plötzlich, nachdem man eine Zeit lang auf diese gesehen hat, auf einen dunklen Gegenstand, so sieht man auf diesem die complementare Farbe mit grofser Helligkeit gleichsam aufblitzen, was von nichts anderem, als von einem solchen positiven complementar gefärbten Nachbilde herrührt. Ja die Nachbilder dieser Art haben bei jenen Versuchen selbst eine wesentliche Rolle gespielt. Wir haben gesehen, dafs bei Bewegung einer schwarzen Scheibe vor dem grünen Glase zwei rothe Scheiben gesehen wurden, welche, da wo sie einander deckten, grün waren. Die Erscheinung des Roth konnten wir uns nur dadurch erklären, dafs ein jedesmal mit dem Eindruck des Grün abwechselndes rothes Nachbild dasselbe wenigstens näherungsweise zu Grau neutralisire, und dieses Grau dem lebhaft grünen Grunde gegenüber als roth er-

schien. Ein rothes Nachbild aber, dem wir diese Wirkung zuschreiben, kann unmöglich ein negatives gewesen seyn, da die Lichtstärke der negativen Bilder so gering ist, dafs sie gegen die eines nur einigermafsen intensiven objectiven Lichtes vollständig verschwindet; diese rothen Nachbilder waren deshalb, wie sich auch schon aus den Zeitpunkten ihrer Entstehung ergiebt, nichts anderes, als die positiven complementar gefärbten Nachbilder.

Höchst lehrreich für die Erkenntnifs der charakteristischen Eigenschaften der positiv complementar gefärbten Nachbilder erscheint mir ein Versuch von Purkinje, den ich in dessen neuen Beiträgen zur Kenntnifs des Sehens in subjectiver Hinsicht, Berlin 1845, 8°, beschrieben und abgebildet finde. Hier zeigte sich nämlich beim mäfsig raschen Schwingen einer glühenden Kohle, das vorderste Stück der Bahn roth, dann folgte ein kurzes dunkles Intervall und dann ein grünes Bahnstück, welches sich gleich falls noch hell gegen den dunklen Grund absetzte. Dieses grüne Bahnstück war offenbar das positive complementar gefärbte Nachbild des ursprünglich rothen durch die Dauer des primären Eindrucks erregten Streifes.

Nach allem was wir bisher über die Nachbilder kennen gelernt haben, ist also die vollständige Reihe der Erscheinungen, welche nach Einwirkung eines intensiven homogenen Lichtes eintreten, folgende: Zuerst und fast unmittelbar beim Erlöschen des primären Lichteindruckes entsteht ein meistens momentanes positives complementar gefärbtes Nachbild; dann folgt eine Pause, dann das erste positive identisch gefärbte Nachbild, dann ein negatives complementar gefärbtes, welches wieder einem positiv identisch gefärbten Platz macht.

Dieser Wechsel wiederholt sich nach Umständen mehr oder weniger oft, dann bleibt das positive identisch gefärbte Bild aus, es wird nur noch das negative complementäre gesehen und endlich verschwindet auch dieses gänzlich. Die Nachbilder von nicht homogenem Lichte unterscheiden sich dadurch, dafs an ihnen das oben besprochene Abklingen

des Nachbildes durch verschiedene Farben beobachtet werden kann; doch ist es hiezu nach meinen Erfahrungen nöthig, dafs das Licht aufser der Farbe, in welcher es erscheint, noch andere in beträchtlicher Menge enthalten mufs, eine unbedeutende Beimischung einer anderen Farbe scheint nicht hinreichend, um zu einem solchen Farbenwechsel Veranlassung zu geben.

Am vollständigsten beobachtet man ihn, wie oben gesagt, bei den Nachbildern von weifsem oder fast weifsem Lichte. Die Reihe der Nachbilder von weifsem Lichte ist aber in einem anderen Punkte gewissermafsen defect, indem man hier kein erstes positives, (sonst complementar gefärbtes) Nachbild unterscheidet. Man kann zwar nicht sagen, dafs es nicht vorhanden sey, aber wir besitzen aus leicht ersichtlichen Gründen kein Mittel, es von dem den Lichtreiz überdauernden primären Eindruck zu unterscheiden. Die ganze hier beschriebene Reihe der Erscheinungen tritt in ihrer Vollständigkeit nur nach sehr heftiger Einwirkung des Lichtes ein; bei geringeren Graden des Lichtreizes treten zunächst die positiven identisch gefärbten Bilder immer mehr zurück, und bei noch schwächerer primärer Reizung wird auch das positive complementar gefärbte Bild unmerklich, so dafs endlich nur ein schwaches complementar gefärbtes negatives Nachbild übrig bleibt.

Ich würde das Studium der Nachbilder gern noch weiter fortgesetzt haben, um einzelnes, was ich hier nur als Vermuthung habe hinstellen können, mit ausgedehnten Beobachtungsreihen zu belegen und ich würde gern Andere zu ähnlichen Versuchen aufgefordert haben, um sie mit den meinigen vergleichen zu können, wenn eben diese Versuche weniger anstrengend und gefährlich für die Augen wären; die Rücksicht aber auf die möglichen traurigen Folgen hat mich bewogen davon abzustehen.

Es ist gewifs an und für sich unschädlich, das eine oder das andere Mal in die Sonne zu sehen und das Nachbild zu beobachten; wenn man sich aber mit diesen Untersuchungen beschäftigt, so fängt man bald an, den Nach-

bildern mit einer gewissen Leidenschaftlichkeit nachzujagen, man sucht überall die Anschauung von Lichtquellen und blendend hell beleuchteten Gegenständen auf und versetzt hierdurch seine Augen in einen Zustand von Ueberreizung, welcher für die Integrität derselben nicht gleichgültig seyn kann.

Nachdem ich nun versucht habe die Kennzeichen ins Licht zu setzen, nach welchen man beurtheilen kann, ob die Farbe eines Blendungsbildes nach dem Principe Plateau's oder nach dem Fechner's zu erklären sey, glaube ich, zu den inducirten Farben zurückkehrend, zeigen zu können, dafs dieselben auf positiven Erregungszuständen der Netzhaut beruhen.

Wenn man sich erinnert, dafs durch die Bewegung der schwarzen Scheibe vor dem farbigen Glase die complementare Farbe zur Anschauung gebracht wurde, so wird es klar seyn, dafs, wenn man die Scheibe plötzlich zwischen das Auge und das farbige Glas bringt, dieselbe zuerst mit der complementaren als unmittelbares Nachbild auftretenden Farbe gefärbt seyn mufs, und die inducirte erst später zur Erscheinung kommen kann. Bei Anwendung des rothen Glases läfst sich dieser Wechsel nicht beobachten, da die hier inducirte Farbe selbst complementar ist; bringe ich aber die schwarze Scheibe plötzlich zwischen mein Auge und das grüne Glas, so erscheint sie im ersten Augenblicke roth. Diese Farbe schwindet sofort wieder und die Scheibe erscheint einen Augenblick dunkel; dann aber verbreitet sich vom Rande her ein grüner Schimmer, der von dort rasch gegen das Centrum fortschreitend sie bald ganz überzieht. Stelle ich denselben Versuch mit dem violetten Glase an, so ist die Scheibe im ersten Augenblicke dunkel gelbgrün, dann schwarz und dann wird sie in derselben Weise violett wie bei dem vorigen Versuche grün.

Wenn ich ferner die dunkle Scheibe so halte, dafs ihr Bild nur zur Hälfte über das des farbigen Glases greift, so wird diese Hälfte durch die inducirte Farbe lebhaft gefärbt, während nur die andere vollkommen schwarz erscheint.

Diese Erscheinung war besonders deutlich beim grünen und violetten Glase, weniger beim rothen.

Einen dritten Beweis endlich kann man aus der Beobachtung der negativen Nachbilder entnehmen, welche nach diesen Versuchen zur Erscheinung kommen und welche zeigen, dafs die inducirten Farben als solche im Stande sind, complementar gefärbte Nachbilder hervorzurufen. Bei Anwendung des rothen Glases erscheint als negatives Nachbild, eine helle rothe Scheibe auf dunklgrünem Grunde. Hierin liegt nichts Auffallendes und dieser Erfolg würde sich nach Analogie der Versuche von Fechner erklären lassen, auch ohne dafs man eine Nachwirkung der inducirten Farbe voraussetzte. Wende ich aber das grüne Glas an, so habe ich von der dunklen Scheibe ebenfalls ein helles rothes Nachbild und der Grund ist schwarz, oder wenigstens so dunkel, dafs ich seine Farbe nicht mit Sicherheit habe unterscheiden können. Hier hat also das inducirte Grün Roth hervorgebracht, während das inducirende gleichzeitig kein deutlich gefärbtes Nachbild erzeugte. In derselben Weise zeigte sich mir bei Anwendung des violetten Glases das negative Nachbild als eine gelbgrüne Scheibe auf schwarzem Grunde.

Diese Beobachtungen sind, wie ich glaube, geeignet um zu beweisen, dafs man es bei Beobachtung der inducirten Farben, wenigstens da wo dieselben mit den inducirenden übereinstimmen, wirklich mit positiven Erregungszuständen der Netzhaut zu thun habe.

Wenn ich hiermit diese Untersuchungen abschliefse, so geschieht es nicht, indem ich glaube sie zu einem endlichen Schlusse geführt zu haben, noch weil ich es für unfruchtbar hielt sie weiter zu verfolgen, sondern lediglich deshalb, weil die Folgen der andauernden Anstrengung meiner Augen mir verboten haben, sie weiter fortzusetzen.

IV. *Eine optische Stelle aus den Alten.*

(Briefliche Mittheilung von Hrn. Dr. Sinsteden in Pasewalk.)

Wäre die stroskopische Scheibe der Jugend des alten Roms ein ebenso bekanntes Spielzeug gewesen, wie sie es bei uns bald nach ihrer Erfindung geworden ist, Lucretius hätte in seinem Naturgedicht das *Princip* derselben nicht hübscher und klarer beschreiben können, als er es im 4. Buch, V. 772 u. f. wirklich gethan hat. Die Sache ist hier so faſslich dargelegt, daſs, wenn es nicht bekannt wäre, daſs Stampfer und Plateau auf ihre Erfindung durch Versuche von Faraday geleitet wurden, man auf die Vermuthung kommen könnte, sie hätten die Idee zu derselben vom Lucretius hergenommen. Die Stelle ist diese:

Quod superest, non est mirum, simulacra moveri,
Brachiaque in numerum jactare, et cetera membra.

— — — — — — — —

Quippe, ubi prima perit, alioque est altera nata
Endo statu, prior haec gestum mutasse videtur.
Scilicet id fieri celeri ratione putandum est.

In der Knebel'schen Uebersetzung lautet dieselbe:

Wundere dich übrigens nicht, daſs Bilder sich scheinen zu regen,
Scheinen nach Ordnung und Maaſs Glieder und Arme zu werfen.

— — — — — — — —

Nämlich: das eine verschwindet, dann kommt, statt dessen ein anderes,
Anders gestellt; und nun scheint jenes Gebehrde zu ändern:
Denn es versteht sich, daſs dieſs im schnellsten Momente geschehe.

V. *Bemerkungen über die Erklärung der Morgen- und Abendröthe; von R. Clausius.*

In einem im 76. Bande dieser Annalen enthaltenen Aufsatze habe ich die Morgen- und die Abendröthe aus der Interferenz des Lichtes beim Durchgange durch sehr feine Dampfbläschen zu erklären gesucht, nachdem ich in dem vorhergehenden Aufsatze gezeigt hatte, dafs das Vorhandenseyn solcher Bläschen, selbst bei klarem Wetter, auch aus anderen Gründen wahrscheinlich sey. Mit dieser Erklärung stimmt eine früher von Forbes gegebene[1]) nicht ganz überein. Zwar nimmt er auch an, dafs die Färbung des Sonnenlichtes durch das in der Atmosphäre enthaltene Wasser verursacht werde, doch meint er, dafs dieses Wasser dabei noch nicht den tropfbarflüssigen Aggregatzustand habe, wie es bei der Annahme von Bläschen vorausgesetzt wird, sondern auf einer »besonderen, zwischen dem gasigen und ganz flüssigen Zustande liegenden Stufe«[2]) stehe.

Zu dieser Ansicht ist er durch eine Reihe von Beobachtungen gelangt, welche er an dem aus dem Sicherheitsventile eines Dampfkessels ausströmenden Dampfe angestellt hat. Indem er nämlich durch den Dampfstrahl hindurch das Licht einer Laterne betrachtete, fand er, dafs der Dampf dicht über der Ausflufsöffnung fast vollkommen durchsichtig und farblos war. Bei Hebung des Lichtes kam in einer Höhe von einigen Zollen über dem Hahne die Orangenfarbe zum Vorschein, und bis zu einer Höhe von 20 Zoll nahm sie rasch an Tiefe zu; noch höher machte die rasche Condensation den Dampf nur opaker, ohne die Farbe zu vertiefen, wodurch er endlich in die gewöhnliche Nebelform überging, in welcher er bei einigermafsen beträchtlicher Dicke undurchsichtig, bei sehr geringer Dicke zwar durch-

1) *Transact. of the Roy. Edinb. Soc. Vol. XIV.* und diese Ann. Bd. 47 und 51ª.

2) Diese Ann. Bd. 47, S. 598.

scheinend, aber wieder ganz farblos war. Forbes schlofs daraus, dafs dicht über der Ausflufsöffnung der gasförmige, ganz oben der tropbarflüssige, dazwischen aber jener Uebergangs-Zustand stattfinde, und den letzteren schrieb er daher auch dem in der Atmosphäre enthaltenen Wasser, welches die Morgen und Abendröthe erzeugt, zu.

Diese Erklärungsweise ist seitdem schon in mehrere Lehrbücher übergegangen, und da dieselbe auch im vorigen Hefte dieser Annalen von H. Schlagintweit wieder zur Sprache gebracht [1]), und eine von ihm auf dem Kamme der Wildspitze gemachte merkwürdige Beobachtung darauf bezogen ist, so ergreife ich diese Gelegenheit, um eine sehr einfache Erklärung der Forbes'schen Beobachtungen, wie ich sie schon in einer kleinen Schrift [2]) über die meteorologisch-optischen Erscheinungen gegeben habe, ebenfalls in diesen Annalen mitzutheilen.

In meinem früheren, schon vorher erwähnten Aufsatze [3]) habe ich darauf hingewiesen, dafs das Licht beim Durchdringen eines sehr dünnen Dampfbläschens durch Interferenz eine orange Färbung annehmen mufs, welche aber erst nach dem Durchdringen mehrerer solcher Bläschen intensiv genug wird, um sich deutlich wahrnehmen zu lassen. Ferner habe ich dort gezeigt, dafs, wenn bei feuchter Witterung die Bläschen dicker werden, man darum doch nicht erwarten darf, irgend eine andere, z. B. die grüne Farbe hervortreten zu sehen, weil mit dem dicker werden der schon vorhandenen Bläschen auch immer die Entstehung neuer dünner Bläschen verbunden ist, so dafs das Orange unausgesetzt fortbesteht, und nur durch die Beimischung anderer Farben undeutlicher wird, und zuletzt ganz in Weifs übergeht.

Dieses läfst sich nun unmittelbar auf jenen Dampfstrahl anwenden. Dicht über der Oeffnung ist er fast durchweg

1) Seite 301.

2) Die Lichterscheinungen der Atmosphäre, dargestellt und erläutert von R. Clausius. Leipzig bei E. B. Schwickert 1850.

3) Diese Ann. Bd. 76.

gasförmig und daher vollkommen durchsichtig und farblos. In geringer Höhe entstehen ganz feine Bläschen und geben die erste orange Färbung. Diese Färbung nimmt mit wachsender Höhe an Intensität zu, weil die Anzahl der Bläschen wächst, und doch selbst die ersten unter ihnen die Dicke, bis zu welcher hin sie Orange geben, noch nicht überschritten haben. Bei noch gröfserer Höhe aber tritt dieses Letztere ein, und die Bläschen, deren Dicke über jene Gränze hinaus zugenommen hat, geben der Reihe nach alle anderen Farben der Newton'schen Ringe im durchgehenden Lichte. Diese Farben mischen sich dem ursprünglichen Orange bei, und machen es undeutlicher; bis man endlich zu einer Höhe gelangt ist, wo die Bläschen schon in so gröfser Menge und von so verschiedener Dicke vorkommen, dafs der Dampf undurchsichtig und weifs erscheint.

Diese Erklärung ist im Grunde von derjenigen, welche Forbes gegeben hat, nicht so sehr verschieden, denn man kann in der That den Zustand, in welchem nur Bläschen von äufserster Feinheit existiren, als einen Uebergangs-Zustand zwischen dem, wo noch gar keine Bläschen, und dem, wo schon alle möglichen Abstufungen von dünnen und dicken Bläschen vorkommen, betrachten. Dabei sind wir aber der Schwierigkeit überhoben, einen neuen *Aggregat*zustand zwischen dem luftförmigen und dem tropfbarflüssigen annehmen zu müssen.

Was übrigens den Theil der Erklärung der Morgen- und Abendröthe anbetrifft, in welchem Forbes und ich übereinstimmen, dafs es nämlich nicht die Luft selbst sey, welche die Sonnenstrahlen roth färbt, sondern das in der Luft enthaltene Wasser, so findet dieser in der oben erwähnten Beobachtung von Schlagintweit eine recht auffallende Bestätigung. Ich glaube indessen auch in dieser Beziehung noch eine Stelle meiner Schrift [1]) hier anführen zu dürfen, durch welche, wie es mir scheint, die von Bouguer und Brandes [2]) verfochtene, und noch jetzt

1) Die Lichtersch. der Atm. S. 391.

2) Gehler's phys. Wörterb. N. A. Artikel »Abendröthe.«

von vielen Physikern festgehaltene Meinung, dafs die Luft selbst die Färbung hervorbringe, vollständig widerlegt wird.

»Wenn die Luft die Ursache der rothen Farbe des Morgens und Abends wäre, so müfste, da die Luftmenge, welche uns umgiebt, immer ziemlich gleich grofs ist, die Sonne auch bei jedem Auf- und Untergange gleich roth erscheinen. Nun sagt zwar Brandes, die in der Luft befindlichen wäfsrigen Dünste, welche am Tage dem blauen Lichte des Himmels viel Weifs beimischen, und dadurch ein milchiges Ansehen verursachen, wie es in der Nähe des Horizontes fast immer stattfindet, und zuweilen auch das ganze Gewölbe überzieht, diese Dünste müfsten ebenso bei Abend auf das Roth wirken, und es je nach ihrer Menge mehr oder weniger ins Weifs hinüberziehen. Darin liegt aber ein Irrthum. Wenn man nämlich von diesen Dünsten sagt, sie erscheinen bei Tage, also bei weifser Beleuchtung, weifs, so heifst das, wie es auch Brandes ausdrückt, sie werfen das auf sie gefallene Licht *unzerlegt* zurück. Dieselben Dünste können also am Abende, wenn sie von rothem Lichte beleuchtet werden, auch nur rothes Licht reflectiren, und können der Abendröthe unmöglich *Weifs* beimischen. Es würde in Bezug auf die Farbe, wenn sie von der Luft herrührte, nur darauf ankommen, einen wie weiten Weg die Lichtstrahlen, die zu unserem Auge gelangen, vorher durch die Luft zurückgelegt haben. Ob sie dabei unterwegs eine Reflexion an einem solchen Dunsttheilchen erlitten haben, oder nicht, würde ganz gleichgültig seyn. Demnach würde der Dunst, ebenso, wie es die Wolken thun, wohl dahin wirken können, der Abendröthe eine gröfsere Ausdehnung über den Himmel zu geben, aber die *Farbe* der untergehenden Sonne würde sich immer gleich bleiben. Statt dessen wissen wir, dafs diese Farbe an den verschiedenen Tagen von einem gelblichen Weifs bis zum tiefen Roth in allen Nüancen abwechselt, und wir dürfen daher ihre Ursache nicht in etwas Beständigem, wie die Luft ist, sondern nur in etwas Veränderlichem suchen.«

VI. *Bemerkungen über die Zusammensetzung des Epidots; von C. Rammelsberg.*

Lange Zeit hat man angenommen, dafs in den verschiedenen Abänderungen des Epidots das Sauerstoffverhältnifs der Monoxyde, der Sesquioxyde und der Säure $=1:2:3$ sey, und dafs sie daher sammt und sonders durch $\dot{R}^3 \dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}} \dddot{Si}$ bezeichnet werden können. Jenes Verhältnifs und dieser Ausdruck sind in der That sehr einfach.

Vor einiger Zeit machte Hr. Hermann in Moskau eine Reihe von Analysen bekannt [1]), in Folge deren er annahm, dafs nicht alle Epidote gleich zusammengesetzt seyen, sondern ein fünffach verschiedenes Sauerstoffverhältnifs zeigen; nämlich

$$
\begin{aligned}
a, &= 1 : 2 : 3 \\
b, &= 1 : 1\tfrac{7}{8} : 2\tfrac{7}{8} \\
c, &= 1 : 1\tfrac{3}{4} : 2\tfrac{3}{4} \\
d, &= 1 : 1\tfrac{1}{2} : 2\tfrac{1}{2} \\
e, &= 1 : 1 : 2.
\end{aligned}
$$

Die Formel würde die allgemeine $m\dot{R}^3 \dddot{Si} + n\dddot{\bar{R}} \dddot{Si}$ seyn, so dafs in

	m	n
e,	$=1$	$=1$
a,	$=1$	$=2$
d,	$=2$	$=3$
c,	$=4$	$=7$
b,	$=8$	$=15$

Hermann stellt die Hypothese auf, dafs von diesen verschiedenen Mischungen nur *a*, *d* und *e* eigenthümliche, dafs *b* und *c* aber Mischungen von *a* und *d* in gewissen Proportionen seyen. Er bezeichnet *a* als *Zoisit*, zu dem nach seinen Versuchen die Varietäten von Faltigl, gewisse von Arendal und Achmatowsk und von der Schumnaja gehören; doch rechnet er auch den Manganepidot, den Thulit und Withamit hierher. Die dem Verhältnifs *d* entspre-

1) Journ. f. pr. Chem. Bd. 43, S. 35. 81.

chenden Epidote nennt er *Bucklandit*, und findet, daſs sowohl der eigentliche B. von Achmatowsk, als auch mancher Epidot von diesem Fundort, so wie der grüne von Bourg d'Oisans hierher gehören. Die Mischungen aus Zoisit und Bucklandit erhielten den Namen *Pistacit*, (*b* = einer Var. von Arendal, *c* = Var. von der Burowa und von Werchneiwinsk), obwohl dieser Name auch für die grünen Bucklandite gebraucht wird.

Was die Mischung *e* betrifft, welche zugleich die des Granats ist, so nähert sich ihr nur ein grünlichgelber Epidot von Geier, den Kühn untersucht hat; auſserdem aber scheint dasselbe Sauerstoffverhältniſs im *Allanit* (Orthit) zu herrschen, wiewohl dieſs noch nicht ganz sicher ist, und hier auch noch Basen anderer Art (Ceroxydul etc.) auftreten. Allein der Orthit hat die Krystallform des Epidots, so daſs Hermann ihn einen cerhaltigen Epidot nennt.

Nach Hermann enthalten alle Epidote beide Oxyde des Eisens; nur in dem von Faltigl fand er ausschlieſslich Eisenoxydul.

Ich habe zu der Arbeit Hermann's einige Bemerkungen gemacht [1]), sowohl hinsichtlich der Thatsachen als der Schluſsfolgerungen. Daſs ein Mineral in seinen Varietäten durch den Wechsel isomorpher Bestandtheile, elektropositiver wie elektronegativer, verschieden seyn kann, ist bekannt genug. Daſs aber auch seine stöchiometrische Zusammensetzung variiren könne, habe ich selbst an dem Turmalin durch zahlreiche Versuche darzuthun gesucht. Es ist hiernach wohl denkbar, daſs ein solcher Fall auch beim Epidot stattfände, ja wenn der Orthit wirklich hierher gerechnet werden darf, so verbinden sich *m* At. $\dot{R}^3 \dddot{Si}$ mit *n* At. $\dddot{\bar{R}} \dddot{Si}$ ohne Aenderung der Form.

Allein abgesehen vom Orthit mit seinem Cer- (und Wasser-?) Gehalt liefern Hermann's Angaben, wie mir

1) IV. Supplement zu meinem Handwörterbuche. XIX und Art. Epidot. Ferner: Diese Ann. Bd. 76, S. 89.

scheint, noch nicht den Beweis, dafs die eigentlichen Epidote noch andere Sauerstoffproportionen als die einfache von 1 : 2 : 3 haben. Die von Jenem aufgestellten Verhältnisse von $1 : 1\frac{7}{8} : 2\frac{7}{8}$, von $1 : 1\frac{3}{4} : 2\frac{3}{4}$ und von $1 : 1\frac{1}{2} : 2\frac{1}{2}$ sind *angenommen*, nicht *gefunden*. Von ihnen ist das erste dem von 1 : 2 : 3 sehr nahe, und die Analyse des E. von Arendal, den Hermann hierauf bezieht, liefert 1 : 1,91 : 2,87, so dafs die Frage hieran nicht zu entscheiden ist. Die beiden anderen treten zwar deutlicher hervor, doch auch nicht mit der Schärfe, dafs man sie gerade immer wählen müfste. So finden sich statt $1 : 1\frac{1}{2} : 2\frac{1}{2}$ in der Wirklichkeit die Proportionen 1 : 1,62 : 2,59 und (bei dem Bucklandit) 1 : 1,63 : 2,45.

Die Methoden in derartigen Verbindungen die Mengen von Eisenoxydul und Oxyd zu bestimmen, können nach meinen Erfahrungen nur zufällig genaue Resultate liefern. Für die Epidote, welche angenommenermafsen die obigen Gruppen *c* und *d* bilden, stellt sich, wie ich (a. a. O.) durch Rechnung gezeigt habe, annähernd das einfache Verhältnifs von 1 : 2 : 3 heraus, entweder wenn der Gehalt an Eisenoxydul geringer, oder, bei anderen, wenn derselbe gleich Null gesetzt wird.

Hr. Hermann hat meine Einwürfe gegen diese Deutung der Epidotmischung neuerlich beantwortet [1]). Er vertheidigt die kleinen Differenzen zwischen Versuch und Rechnung, die ja nie fehlen. Darauf läfst sich erwiedern, dafs man völlige Uebereinstimmung niemals erwarten darf; allein wenn Jemand behauptet, ein Mineral zeige in seinen Varietäten nicht immer sehr einfache Verhältnisse, wie 1 : 2 : 3, sondern zuweilen auch unendlich complicirtere, wie $1 : 1\frac{7}{8} : 2\frac{7}{8}$; $1 : 1\frac{3}{4} : 2\frac{3}{4}$; $1 : 1\frac{1}{2} : 2\frac{1}{2}$, so mufs Derselbe auch *Beweise* für solche Annahmen beibringen, wobei kleine Differenzen allerdings in Betracht kommen, und eben als *Beweise* dürften die bisherigen Epidotanalysen nicht gelten.

Um nur einen Fall hervorzuheben, so giebt Hermann's Analyse des Epidots von *Bourg d'Oisans* das Verhältnifs

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 52, S. 250.

von 1 : 1,62 : 2,59. Er setzt dafür 1 : 1,50 : 2,50. Unstreitig pafst 1 : 1,60 : 2,60 viel besser, d. h. 1 : $1\frac{4}{5}$: $2\frac{4}{5}$. Vielleicht räumt Hr. Hermann ein, dafs diefs wirklich so seyn könnte, allein die Folge davon würde seyn, dafs man bald überall derartige Schwankungen bei Mineralien annehmen müfste, d. h. mit Hrn. Hermann glauben, man habe es mit den von ihm sogenannten heteromeren Moleculen zu thun.

Wer aber an den Gesetzen der einfachen Proportionen festhält, darf sich solche Annahmen nicht erlauben. Für ihn sind, wenn er in dem Epidot nur das Verhältnifs 1 : 2 : 3 erblickt, die Abweichungen von demselben nicht in so enge Gränzen gebannt, und er erklärt dieselben aus der unvollkommenen Reinheit des Stoffs, den Mängeln der analytischen Methode und ihrer Ausführung.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dafs für den Epidot keine Bestätigung von Hermann's Ansichten in den Turmalinen liegen kann. Bei diesen sind die Proportionen 1 : 3 : 5, 1 : 4 : 6, 1 : 6 : 8, 1 : 9 : 12, 1 : 12 : 15 immer noch einfache, und jede derselben ist aus Versuchen abgeleitet, die unter sich oft mehr differiren, als die Epidotgruppen *a* und *d*. Wer hier so verfährt, wie Hermann beim Epidot, könnte wohl leicht zwanzig und mehr verschiedene Turmalinmischungen annehmen müssen.

Hermann legt besonders Gewicht auf Kühn's Analyse eines Epidots von Geier, welche die Granat (Orthit-) mischung liefert. Er sagt, dafs bei der Isomorphie von $\dot{C}a$ und $\dot{C}e$ und bei der Isomorphie von Orthit und Epidot es von selbst folge, dafs es Epidote von dem Sauerstoffverhältnifs 1 : 1 : 2 geben *müsse*.

Dieser Schlufs möchte doch sehr gewagt seyn. Ich finde es wenigstens durchaus nicht begründet, dafs wenn $\dot{C}e^3 \dddot{S}i + \dddot{\bar{R}} \dddot{S}i$ (im Orthit) gleiche Krystallform mit $\dot{C}a^3 \dddot{S}i + 2 \dddot{\bar{R}} \dddot{S}i$ (im Zoisit) zeigt, jenes *nothwendig* auch die Form von $\dot{C}a^3 \dddot{S}i + \dddot{\bar{R}} \dddot{S}i$ haben *müsse*. Zuvörderst mufs bewiesen werden, dafs die von Kühn untersuchte Substanz wirklich Epidot war. Ich habe einige Zweifel in dieser Hinsicht aus-

gesprochen, da sie nur als grünlichgelbe büschelförmig vereinigte Nadeln charakterisirt ist, 1,88 Proc. beim Glühen verlor, und 2,76 Proc. Talkerde gab, während die Epidote sonst nichts oder nur äufserst wenig von dieser Erde enthalten. Das Sauerstoffverhältnifs ist in Kühn's Analyse, wenn man $\ddot{Fe}$ annimmt, 9,63 : 10,79 : 21,1, oder, wenn nur $\dot{Fe}$ vorhanden ist, 12,32 : 6,76 : 21,1, d. h. im ersten Fall ungefähr = 1 : 1 : 2 im letzteren = 2 : 1 : 3. Meine Vermuthung, diese Substanz dürfte vielleicht Granat seyn, glaubt Hermann dadurch zu widerlegen, dafs er sagt: »Also Kühn wäre nicht im Stande, Epidot von Granat zu unterscheiden!« Diefs konnte mir aber nicht in den Sinn kommen, nur die bei sonst ähnlichen nicht krystallisirten Mineralien so leicht mögliche Verwechslung. Gern hätte ich die fragliche Substanz mineralogisch und chemisch näher geprüft, indessen hat Hr. Prof. Kühn, den ich um Mittheilung des Materials bat, dieselbe wegen geringer Menge des letzteren abgelehnt, und baldigst eine Wiederholung der Versuche versprochen.

Wenn Hermann für seine Hypothese, dafs es gewisse Grundmischungen beim Epidot giebt, und diese in manchen Varietäten zusammenkrystallisiren, einen Beweis in dem Epidot von Sillböhle in Finnland erblickt, der nach Nordenskiöld oft Orthit einschliefst, so spricht diefs, wenn es wirklich eine regelmäfsige Verwachsung ist, nur für die Gleichheit der Form, setzt aber nicht nothwendig die der Mischung voraus, wie die Turmaline, Augit und Hornblende, Cyanit und Staurolith darthun.

Schon früher habe ich den bekannten Epidot von *Arendal*, dessen spec. Gewicht = 3,403 ist, wiederholt untersucht, und darin weder vor noch nach dem Glühen eine Spur von Eisen*oxydul* auffinden können. Hermann hat zwei Varietäten desselben analysirt; in der einen (*a*), grofse grüne Krystalle, spec. Gew. = 3,37, fand er 1,86 Proc. Oxydul; in einer anderen (*b*) schwärzlichgrünen, spec. Gew. = 3,49, fand er 5,2 Proc. Die Zusammensetzung ist

im übrigen nahe dieselbe, wie folgender Vergleich zeigt, wobei das Eisenoxydul in Hermann's Analysen als Oxyd berechnet ist.

	Meine Versuche:			Hermann: a.	b.
Kohlensäure				2,64	2,31
Kieselsäure	37,98		38,76	37,32	36,79
Thonerde	20,78		20,36	22,85	21,24
Eisenoxyd	17,24		16,35	13,63	18,74
Kalkerde	23,74		23,71	22,03	21,27
Talkerde	1,11		0,44	0,77	—
	100,85.	Flücht. Stoffe	2,11	Wasser 0,29	0,55
			101,62.	99,53.	100,90.

Meine Analysen und *a* bei Hermann ergeben das Sauerstoffverhältnifs 1 : 2 : 3, *b* hingegen 1 : 1,91 : 2,87, wofür Hermann 1 : 1,875 : 2,875 setzt.

Hermann sieht sich natürlich durch meine Analysen nicht widerlegt, weil ich, wie er meint, von den zu Arendal vorkommenden Varietäten gerade nur den Zoisit untersucht habe. Ich würde seinem Rathe gefolgt seyn, die Vorkommnisse von Achmatowsk zu wählen, wenn das Material dazu nicht gefehlt hätte. Ich möchte daher im Interesse der Sache Hrn. Hermann um Mittheilung der von ihm untersuchten Varietät bitten, welche ihm das Verhältnifs von $1 : 1\frac{1}{2} : 2\frac{1}{2}$ geliefert hat.

Inzwischen habe ich einen schönen krystallisirten grünen Epidot von *Bourg d'Oisans* im Dauphiné untersucht, besonders aus dem Grunde, weil Hermann von einer Varietät dieses Fundortes neben 13,37 Proc. Eisenoxyd 5,55 Proc. Oxydul, und das Sauerstoffverhältnifs von 1:1,62:2,59 erhielt, welches er $= 1 : 1\frac{1}{2} : 2\frac{1}{2}$ nimmt. Auch Baer hat einen Epidot von dorther neuerlich analysirt [1]).

Das spec. Gew. fand ich = 3,463 (Hermann = 3,38).

Aufser einer Analyse mittelst kohlensauren Natrons wurde auf Eisenoxydul geprüft, und zwar sowohl durch

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47, S. 461.

Schmelzen des Pulvers mit Boraxglas in einem in eine Platinretorte eingelegten Platintiegel und Auflösen des Glases unter Luftausschlufs in Chlorwasserstoffsäure, als auch durch starkes Glühen des Epidots im Platintiegel, der in einen gröfseren gestellt, und dieser in einen verschlossenen hessischen Tiegel dem Feuer des Windofens ausgesetzt wurde, warauf er feingepulvert sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht und vollständig zersetzen liefs. In beiden Fällen gab Kaliumeisencyanid nur Spuren von Eisenoxydul an, Natriumgoldchlorid wurde aber gar nicht reducirt. Man mufs daher den Gehalt an Eisenoxydul gleich Null betrachten.

Folgender Vergleich lehrt die Zusammensetzung des Epidots von *Bourg d'Oisans* kennen.

	a. Hermann.		*b.* Baer.[1])	*c.* R.
Kohlensäure	1,22			
Kieselsäure	37,60		37,78	38,37
Thonerde	18,57		21,25	21,13
Eisenoxyd	19,53 =	$\dddot{Fe}$ 13,37 $\dot{Fe}$ 5,55	15,97	16,85
Kalkerde	21,19		23,46	23,58
Talkerde	1,40		0,60	0,17
Natron	—		0,41	—
Wasser	0,46		99,47.	100,22.
	99,97.			

Das Sauerstoffverhältnifs ist hiernach in

$$b = 7{,}01 : 14{,}71 : 19{,}63 = 1 : 2{,}1 : 2{,}8$$
$$c = 6{,}78 : 14{,}92 : 19{,}94 = 1 : 2{,}2 : 2{,}9$$

und, bei Annahme des Eisens als Oxyd, in

$$a = 6{,}59 : 14{,}53 : 19{,}53 = 1 : 2{,}2 : 2{,}96.$$

Ich stehe nicht an, auch diesem Epidot hiernach das einfache Verhältnifs von 1:2:3 zu vindiciren, obwohl Hr. Hermann ohne Zweifel auch hier den Einwurf machen wird, dafs es bei *Bourg d'Oisans* Epidote von verschiedener Zusammensetzung gebe.

1) Mittel von zwei Analysen.

Hermann hat angegeben, dafs die Epidote nach dem Glühen sich gegen Säuren ungleich verhalten, dafs die Zoisite (1 : 2 : 3) sehr leicht, die Bucklandite (1 : $1\frac{1}{2}$: $2\frac{1}{2}$) sehr schwer zersetzt werden, die Mischungen beider aber in dieser Hinsicht das Mittel halten. Er wirft mir vor, ich hätte diesen Umstand mit Stillschweigen übergangen. Diefs ist aber nicht der Fall, ich habe bis jetzt nur niemals Gelegenheit gehabt, jene Angaben bestätigt zu finden, in sofern alle Epidote, die ich untersucht habe, nach *hinreichendem* Glühen von Chlorwasserstoffsäure *vollständig* zersetzt werden. Hat aber das Glühen nicht bis zu einer gewissen Stärke oder Dauer stattgefunden, so ist das Mineral nur theilweise zersetzbar geworden, wie Versuche an dem Epidot von Arendal und *Bourg d'Oisans* zeigten. Eine Probe des letzteren insbesondere, die eine halbe Stunde geglüht worden war, hatte ihr Ansehen und spec. Gew. unverändert behalten und wurde von Chlorwasserstoffsäure nur zum kleinsten Theil zersetzt, als dieselbe Probe von neuem stärker und länger geglüht wurde, zeigte sie sich zwar weder geschmolzen noch gesintert, aber opak, bräunlich, ihr spec. Gew. war auf 3,053 gesunken, und Chlorwasserstoffsäure zerlegte sie vollständig.

VII. *Ueber den Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von H. Rose.*

(Fortsetzung.)

Nachtrag zu den Untersuchungen über die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit der Magnesia (Bd. 83, S. 425).

Bei diesen Untersuchungen waren die Niederschläge, welche in Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien in der Kälte und in der Wärme erzeugt worden waren, im ausgewaschenen Zustande analysirt worden. Aus dem aber, was über die Fällungen unlöslicher kohlensaurer Salze vermittelst kohlensaurer Alkalien im Allgemeinen gesagt worden ist, könnte man folgern, dafs die ausgewaschenen Fällungen wegen der langen Einwirkung des Wassers nicht die Zusammensetzung des ursprünglichen Niederschlags haben. Um diefs bei den Niederschlägen, welche in Magnesiaauflösungen durch kohlensaure Alkalien entstehen, zu ermitteln, wurden noch einige Versuche durch Hrn. Weber angestellt.

Ein Atomgewicht von schwefelsaurer Magnesia und ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali, zwei Atomgewichte, jedes der Salze in 10 Theilen kalten Wassers aufgelöst, wurden in der Kälte vermischt. Das Ganze blieb nicht länger als 24 Stunden in der Kälte stehen, dann wurde der Niederschlag abfiltrirt, und darauf, ohne ausgewaschen zu werden, so lange zwischen Fliefspapier geprefst, bis dasselbe noch benetzt wurde.

Die filtrirte Flüssigkeit erzeugte mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron und einem Zusatze von Ammoniak eine Fällung, aber auch einen sehr starken Niederschlag, wegen des Ueberschufs des angewandten kohlensauren Alkalis, mit einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia.

Erst 24 Stunden nach dem Filtriren, also 48 Stunden nach Vermischung der Flüssigkeiten, zeigten sich in der filtrirten Flüssigkeit einige Krystalle, deren Zahl

sich durch längeres Stehen zwar noch vermehrte, aber deren Menge nicht sehr bedeutend wurde.

Der erhaltene Niederschlag bei 100° C. getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Magnesia	35,48	13,94
Kali	11,62	1,97
Kohlensäure	34,12	24,81
Schwefelsäure	2,08	1,25
Wasser	16,70	14,84
	100,00.	

Aus der geringen Menge der Schwefelsäure und der bedeutenden des Kalis ergiebt sich, dafs dem Niederschlage nur wenig schwefelsaures Kali, dahingegen bedeutend mehr kohlensaures Kali anhängen mufste. Da nun aber das schwefelsaure Kali schwerlöslicher als das kohlensaure Kali ist, so mufs letzteres zum Theil eine Verbindung mit der kohlensauren Magnesia eingegangen seyn, welche beim Auswaschen des Niederschlags mit Wasser zersetzt wird.

Es hatte sich aber beim Fällen der Auflösungen nicht das merkwürdige Doppelsalz von zweifach-kohlensaurem Kali mit neutraler kohlensaurer Magnesia gebildet, welches zuerst von Berzelius untersucht worden ist, und das nur durch den Einflufs des zweifach-kohlensauren Kalis entsteht. Es bildet sich aber bei der Fällung der kohlensauren Magnesia durch einfach-kohlensaures Kali eine Verbindung beider kohlensaurer Basen, eine jener Verbindungen, deren Darstellung im reinen und krystallinischen Zustande in neueren Zeiten Hrn. Sainte-Claire Deville geglückt ist [1]). Sie werden so leicht durch Wasser zersetzt, dafs man gewöhnlich schon durch Auswaschen vermittelst kalten Wassers die kohlensauren Oxyde ganz rein vom kohlensauren Alkali erhält.

Die Bildung dieser durch Wasser leicht zersetzbaren Verbindungen scheint fast immer bei der Fällung der kohlensauren Metalloxyde durch kohlensaure Alkalien stattzu-

1) *Annales de Chim. et de Physique* 3. Reihe, Bd. 33, S. 75.

finden, wenn man dabei einen Ueberschufs der letzteren angewandt hat. Denn wenn man z. B. jene aus Auflösungen schwefelsaurer Salze durch kohlensaure Alkalien niedergeschlagen und nur einigermafsen bedeutende Mengen angewandt hat, so wird man immer finden, dafs beim Auswaschen der Fällung das schwefelsaure Alkali schon längst entfernt ist, während das Waschwasser noch immer kohlensaures Alkali enthält, obgleich doch wenigstens das schwefelsaure Kali schwerlöslicher als das kohlensaure Kali ist. Dieselbe Erscheinung findet auch statt, wenn beim Auswaschen warmes Wasser angewandt wird.

Die Schwefelsäure im untersuchten Niederschlag entspricht nur 2,44 Proc. Kali. Die übrige Menge also, 9,18 Proc. Kali sind in demselben mit Kohlensäure verbunden gewesen. Nimmt man diese Menge im kohlensauren Kali für ein Atom an, so sind ungefähr 9 Atome Magnesia, 7 Atome Kohlensäure und etwas mehr als 9 Atome Wasser darin enthalten, also gegen 7 Atome neutraler kohlensaurer Magnesia, 2 Atome Magnesiahydrat, das heifst kaum so viel neutrale kohlensaure Magnesia gegen Magnesiahydrat als in den vollkommen ausgewaschenen Niederschlägen, deren Untersuchung früher mitgetheilt worden ist, sich findet. Denn in diesen sind, in den meisten Fällen 4 Atome neutrale kohlensaure Magnesia mit 1 Atom Magnesiahydrat, und nur selten 3 Atome der ersteren mit 1 Atom der letzteren mit einander verbunden. Durch das Auswaschen des Niederschlages mit Wasser wird daher demselben Kohlensäure nicht mehr entzogen.

Es wurde ein ganz ähnlicher Versuch mit kohlensaurem Natron angestellt, indem durch zwei Atomgewichte dieses Salzes ein Atomgewicht schwefelsaurer Magnesia in der Kälte gefällt wurde, nachdem jedes der beiden Salze in 10 Theilen kalten Wassers aufgelöst worden war. Nach 24 Stunden wurde die Fällung filtrirt, aber ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fliefspapier geprefst.

Die filtrirte Flüssigkeit, in welcher sich nach 24 Stunden einige wenige Krystalle bildeten, gab mit einer Auflösung

von phosphorsaurem Natron und etwas Ammoniak eine Fällung, vermittelst einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia aber sonderbarer Weise nur eine geringe Trübung, und diese erst nach längerem Stehen.

Der Niederschlag war folgendermafsen zusammengesetzt:

		Sauerstoff.
Magnesia	41,94	16,48
Natron	5,16	1,32
Kohlensäure	35,23	25,62
Schwefelsäure	1,72	1,05
Wasser	15,95	14,18
	100,00.	

Diese Fällung war also mit 3,06 Proc. schwefelsaurem Natron gemengt, und 3,82 Proc. Natron waren darin mit Kohlensäure verbunden. Gegen 1 Atom kohlensauren Natrons waren etwas mehr als fünf Atome neutraler kohlensaurer Magnesia und zwei von Magnesiahydrat im Niederschlage, also noch weniger von ersterer gegen letztere, als in der durch kohlensaures Kali entstandenen nicht ausgewaschenen Fällung.

Der Vorgang bei der Fällung der schwefelsauren Magnesiaauflösung durch kohlensaure Alkalien scheint also der zu seyn, dafs bei der Vermischung beider Auflösungen in der Kälte durch das Wasser Kohlensäure ausgetrieben und Magnesiahydrat gefällt wird, neben einer Verbindung von neutraler kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Alkali. Durch ferneren Einflufs des Wassers wird letztere Verbindung zersetzt und das kohlensaure Alkali vom Wasser aufgelöst; die neutrale kohlensaure Magnesia aber verbindet sich mit dem Magnesiahydrat. Dabei nimmt ein geringer Theil des Magnesiahydrates nach und nach wieder Kohlensäure auf, welche in reichlicher Menge in der kalten Flüssigkeit aufgelöst ist, und es bildet sich dann die Verbindung von 4 Atomen neutraler kohlensaurer Magnesia mit einem Atom Magnesiahydrat, in welcher Verbindung die Bestandtheile mit solcher Verwandtschaft verbunden sind, dafs Wasser sie nicht leicht zu zersetzen vermag. Und wenn durch den

den Einflufs von heifsem Wasser beim Fällen und beim Auswaschen etwas mehr Kohlensäure entfernt worden ist, und sich dann eine Verbindung von nur 3 Atomen neutraler kohlensaurer Magnesia mit einem Atom Magnesiahydrat gebildet hat, so zieht diese, wenn sie einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt worden ist, so viel Kohlensäure aus der Luft wieder an, dafs die Verbindung von 4 Atomen neutraler kohlensaurer Magnesia mit einem Atome Magnesiahydrat gebildet wird.

In den Verbindungen der kohlensauren Magnesia mit Magnesiahydrat enthält die neutrale kohlensaure Magnesia Krystallwasser, aber weniger als im isolirten Zustande, und nach den Resultaten, welche ich vor Kurzem bekannt gemacht habe, sind die Mengen des Wassers, die in der Verbindung gefunden wurden, wenn sie bei 100° C. getrocknet worden ist, nicht immer dieselben.

Kohlensäure und Wasser sind, wenn letzteres als Säure auftritt, Säuren von ähnlich schwacher Verwandtschaft. Sie können sich gegenseitig aus ihren Verbindungen austreiben. Schon vor längerer Zeit hat Fritzsche die Bemerkung gemacht [1]), dafs wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron fällt, gleich viel ob das eine oder das andere Salz im Ueberschusse vorhanden ist, ob man das Ganze bis zu + 50° C. erwärmt oder nicht, sich in ein bis zwei Tagen die ganze Masse des Niederschlags in Krystalle der neutralen kohlensauren Magnesia mit 3 Atomen Wasser umändert. Diese Thatsache, welche aufser Fritzsche auch Soubeiran vor langer Zeit erwähnt, und welche bei uns schon längst in die Handbücher übergegangen ist, ist kürzlich von Jacquelin bemerkt worden [2]).

Es nimmt also das zuerst gefällte Magnesiahydrat nach und nach die aufgelöste Kohlensäure aus der Flüssigkeit auf und verwandelt sich in neutrales Carbonat, auf welches das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur nicht merklich einwirkt, und aus welchem erst Wasser von hö-

1) Pogg. Ann. Bd. 37, S. 314.

2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3. Reihe Bd. 31, S. 195.

herer Temperatur Kohlensäure austreibt und es in die Verbindung von 4 Atomen Carbonat und 1 Atom Hydrat verwandelt.

Wären bei den oben beschriebenen Versuchen die Fällungen unmittelbar nach der Entstehung und nicht erst nach 24 Stunden filtrirt und abgeprefst worden, so wäre in ihnen die Menge des Magnesiahydrats bedeutender gefunden worden, denn wahrscheinlich hatte sich schon durch das Stehen wasserhaltige neutrale kohlensaure Magnesia von Neuem gebildet.

Bei so schwachen Verwandtschaften können durch Einwirkung der kohlensauren Alkalien, sowohl der gewöhnlichen einfach-kohlensauren als auch der anderthalbfach- und zweifach-kohlensauren, auf Auflösungen der Magnesiasalze noch andere Verbindungen entstehen, wenn die Verhältnisse bei der Einwirkung auch nur ein wenig modificirt werden. So ist es Deville gelungen aufser dem bekannten, von Berzelius zuerst dargestellten Doppelsalz von zweifach-kohlensaurem Kali mit kohlensaurer Magnesia, das schon oben erwähnte Doppelsalz mit einfach-kohlensaurem Kali und auch ein wasserfreies Doppelsalz von einfach-kohlensaurem Natron und kohlensaurer Magnesia zu erhalten.

4. Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Kupferoxyd.

Wir finden in der Natur zwei Verbindungen des kohlensauren Kupferoxyds mit Kupferoxydhydrat; die eine, der Malachit, von grüner, die andere, die Kupferlasur, von dunkelblauer Farbe. Ersterer besteht aus einem Atom des neutralen kohlensauren Kupferoxyds und einem Atom Kupferoxydhydrat ($\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$); letztere enthält zwei Atome des kohlensauren Kupferoxyds gegen ein Atom Kupferoxydhydrat ($2\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$). Das neutrale kohlensaure Kupferoxyd ohne Wasser ist mit Sicherheit weder allein, noch mit andern neutralen kohlensauren Salzen verbunden vorgekommen und noch nicht künstlich erzeugt worden, denn selbst Senarmont ist die Darstellung des-

selben nicht gelungen [1]). In neuester Zeit hat Déville eine Verbindung von neutralem kohlensauren Kupferoxyd mit kohlensaurem Natron und Wasser erzeugt [2]).

Auch die künstliche Darstellung der Kupferlasur ist bisjetzt noch nicht geglückt. Dagegen bildet sich die Verbindung von der Zusammensetzung des Malachits leicht und vorzugsweise.

Die Verbindungen des Kupferoxyds mit Kohlensäure und Wasser zeigen manche Eigenthümlichkeiten, die bei ähnlichen Verbindungen anderer Metalloxyde nicht wahrgenommen werden. Die Untersuchungen über dieselben sind daher vervielfältigt worden, und es wurden sowohl die Niederchläge, welche durch kohlensaures Natron, als auch die, welche durch kohlensaures Kali hervorgebracht wurden, untersucht. Zu den Versuchen wurde nur das schwefelsaure Kupferoxyd angewandt. Die Analysen der Verbindungen sind von Hrn. Weber angestellt.

Fällungen vermittelst des kohlensauren Natrons.

I. Die Auflösung von einem Atom von krystallisirtem schwefelsauren Kupferoxyd in sechs Theilen kalten Wassers wurde mit der Auflösung von einem Atom vom krystallisirten kohlensauren Natron in der Kälte zersetzt. Als der entstandene voluminöse blaue Niederschlag nach einiger Zeit umgerührt wurde, konnte eine starke Kohlensäuregas-Entwicklung bemerkt werden. Durch das Auswaschen mit kaltem Wasser wurde der Niederschlag dichter und von grüner Farbe. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Kupferoxyd, von welchem eine geringe Menge sich nur in einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali auflöst, der bei diesem Versuche nicht angewandt wurde.

Bei 100° C. getrocknet zeigte der Niederschlag folgende Zusammensetzung:

1) *Ann. de Chim. et de Physique*, 3. Reihe. Bd. 30, S. 139.
2) *Ann. de Chim. et de Physique*, 3. Reihe. Bd. 33, S. 105.

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	71,27	14,38
Kohlensäure	18,83	13,62
Wasser	9,90	8,80
	100,00.	

Der Sauerstoffgehalt des Kupferoxyds ist um etwas gröfser als der der Kohlensäure. Offenbar, wie diefs auch durch die folgenden Versuche bestätigt wird, fällt zuerst ein Niederschlag, von anderer Zusammensetzung, welcher der Kupferlasur, hinsichtlich der Farbe, ähnlich ist, der aber beim Auswaschen durch das Wasser zersetzt wird. Der untersuchte Niederschlag enthält ziemlich genau gegen 21 At. Kupferoxyd nur 10 At. Kohlensäure und 13 At. Wasser. Nach der Berechnung wäre eine solche Verbindung folgendermafsen zusammengesetzt:

Kupferoxyd	71,19
Kohlensäure	18,81
Wasser	10,00
	100,00.

Sie kann betrachtet werden als eine Mengung von zehn Atomen $\dot{C}u\ddot{C}+\dot{C}u\dot{H}$ mit einem Atom $\dot{C}u\dot{H}^{2}$.

II. Gleiche Atome der beiden Salze wurden in 60 Theilen kalten Wassers gelöst. Bei der Vermischung beider Auflösungen in der Kälte entstand, ohne dafs Kohlensäure gasförmig entwich, ein blauer voluminöser Niederschlag, der aber nach 30stündigem Stehen dichter wurde und eine grünliche Farbe annahm. Er wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt kein Kupferoxyd aufgelöst.

Der Niederschlag bei 100° C. getrocknet, war folgendermafsen zusammengesetzt:

		Sauerstoff.	Atome.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	70,90	14,30	2	71,16
Kohlensäure	19,46	14,08	1	19,45
Wasser	9,64	8,57	1	8,89
	100,00.			100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht fast genau der des Malachits. Es ist bemerkenswerth, dafs die Fällung aus verdünnten Lösungen etwas mehr neutrales kohlensaures Kupferoxyd enthielt, als die concentrirter Lösungen.

III. Gleiche Atome der Salze wurden, wie in I. in 6 Theilen aber kochendem Wasser gelöst, und die Lösungen kochend gemischt. Es bildete sich unter aufserordentlich starker Kohlensäureentwicklung ein blauer Niederschlag, der sich aber bald in einen dichten von schwarzer Farbe verwandelte. Es wurde mit dem Erhitzen aufgehört so wie keine Entwicklung von Kohlensäure mehr bemerkt werden konnte. Die filtrirte Flüssigkeit war etwas bläulich gefärbt, aber das Waschwasser des Niederschlages, der mit heifsem Wasser ausgesüfst wurde, und der eine grauschwärzliche Farbe hatte, enthielt kein Kupferoxyd.

Nachdem die Fällung bei 100° C. getrocknet worden war, wurde sie geglüht. Während bei dem Glühen der kalt gefällten Niederschläge schon nach dem ersten Glühen ein constantes Gewicht erhalten wurde, dauerte es aufserordentlich lange, ehe diefs durch das Glühen dieser Fällung zu erreichen war. Sie enthielt nämlich eine bedeutende Menge von Schwefelsäure, welche erst nach einem zweistündigen Glühen entfernt werden konnte. Durch starkes Glühen wurde der Niederschlag zuerst nur an den Wänden des Platintiegels, wo die Hitze am stärksten einwirken konnte, schwarz, gegen die Mitte wurde er lichter und in der Mitte leberbraun. Erst wenn er durchs Glühen vollkommen schwarz geworden war, zeigte er ein constantes Gewicht, und bei der nachherigen Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum keine Spur von Schwefelsäure. Natron war nicht im Niederschlage enthalten; aus dem stark geglühten Kupferoxyd löste kochendes Wasser nichts auf.

Die Zusammensetzung der Verbindung, bei 100° C. getrocknet, war folgende:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	74,73	15,08
Kohlensäure	5,24	3,79
Schwefelsäure	11,93	7,14
Wasser	8,10	7,20
	100,00.	

Die Verbindung ist eine Mengung von einem sehr basischen schwefelsauren Kupferoxyd mit kohlensaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat.

IV. Die Salze wurden in 60 Theilen kochenden Wassers gelöst, und die Auflösungen gleicher Atomgewichte kochend gefällt. Es fand eine sehr starke Kohlensäureentwicklung statt. Der Niederschlag hatte eine etwas schwärzere Farbe als der Niederschlag III.

Die Fällung wurde, obgleich sie eine bedeutende Menge von Schwefelsäure enthielt, durchs Glühen weit leichter zu einem constanten Gewichte gebracht als der Niederschlag III. In dem stark geglühten Rückstand konnte, nachdem er in Chlorwasserstoffsäure gelöst war, durch Chlorbaryum keine Schwefelsäure gefunden werden. Die bei 100° C. getrocknete Verbindung hatte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	79,42	15,02
Kohlensäure	1,56	1,13
Schwefelsäure	10,70	6,40
Wasser	8,32	7,39
	100,00.	

Durch die grofse Menge des Wassers und durch die erhöhte Temperatur ist vom Kupferoxyd die Kohlensäure gröfstentheils ausgetrieben worden, so dafs die untersuchte Verbindung als eine Mengung von einem basischen schwefelsauren Kupferoxyd (unstreitig $\dot{C}u^3\dddot{S}$) und Kupferoxydhydrat mit einer nur geringen Quantität von kohlensaurem Kupferoxyde anzusehen ist.

Je länger das Kochen fortgesetzt wird, um so geringer wird die Menge der Kohlensäure in der Verbindung, aber

es mufs sehr schwer seyn, sie gänzlich dadurch zu verjagen. Nach Gay-Lussac [1]) gelingt diefs vermittelst des Kochens von einigen Stunden, Brunner konnte indessen durch ein Kochen während 5 Tage die Kohlensäure nicht vollständig austreiben.

Fällung vermittelst des zweifach-kohlensauren Natrons.

Ein Atomgewicht des schwefelsauren Kupferoxyds wurde in 16 Theilen kalten Wassers gelöst, und durch die Lösung eines Atoms von zweifach-kohlensaurem Natron in 16 Theilen kalten Wassers zersetzt. Es entstand dadurch eine äufserst starke Kohlensäureentwicklung; der Niederschlag war sehr voluminös und von blauer Farbe. Auch nach mehrtägigem Stehen behielt er die voluminöse Beschaffenheit, und die blaue Farbe; nach dem Filtriren wurde er aber durch das Auswaschen dichter und grün. Obgleich er so lange ausgewaschen wurde bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr zu entdecken war, so enthielt er dessen ungeachtet eine geringe Menge davon.

Die bei 100° C. getrocknete Verbindung hatte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	70,32	14,20
Kohlensäure	18,06	13,06
Schwefelsäure	1,31	0,78
Wasser	10,31	9,16
	100,00.	

Sie ist sehr ähnlich den Niederschlägen zusammengesetzt, die durch einfach-kohlensaures Natron in der Kälte erzeugt worden sind.

Wird das kohlensaure Kupferoxydhydrat in Wasser suspendirt, und durch das Gemenge Kohlensäure geleitet, so lösen sich nur aufserordentlich geringe Mengen von Kupferoxyd auf.

Um zu ermitteln, ob die anfänglich blaue Färbung des Niederschlags, welche in der Kupferoxydlösung durch ein-

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* Bd. 37, S. 335.

fach- und zweifach-kohlensaures Natron in der Kälte entstehen, davon herrührt, dafs zuerst eine Fällung erzeugt wird, welche reicher an kohlensaurem Kupferoxyd und in der Zusammensetzung der natürlichen Kupferlasur ähnlich ist, und welche beim Auswaschen durchs Wasser zersetzt wird, indem dasselbe mehr Kohlensäure austreibt, wodurch die Menge des Kupferoxydhydrats sich vermehren, und eine grüne, dem Malachit ähnliche Verbindung entstehen mufs, wurde eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in der Kälte durch einen grofsen Ueberschufs einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron zersetzt. Es entstand wie im vorhergehenden Versuche ein voluminöser blauer Niederschlag, der seine voluminöse Beschaffenheit verlor und dichter wurde, nachdem er zwei Monate gestanden hatte; die blaue Farbe aber hatte er behalten. Er wurde filtrirt, aber nicht ausgewaschen, sondern nach dem Filtriren zwischen Fliefspapier so lange geprefst, bis er trocken geworden war, und das Papier nicht mehr befeuchtete. Die blaue Farbe war auch jetzt beibehalten worden, sie war nicht so intensiv wie die der natürlichen Kupferlasur, sondern hatte, besonders nach dem Trocknen bei 100° C. einen Stich ins Grünliche. Die Zusammensetzung der Fällung sowohl lufttrocken, als auch nach dem Trocknen bei 100° C. war folgende:

	Lufttrocken:		Bei 100° C. getrocknet:	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Kupferoxyd	65,33	13,18	65,91	13,30
Natron	2,89	0,74	3,16	0,81
Kohlensäure	19,54	14,21	20,23	14,71
Schwefelsäure	0,39	0,23	0,46	0,27
Wasser	11,85	10,53	10,24	9,10
	100,00.		100,00.	

Nimmt man an, dafs die Schwefelsäure im Niederschlage als schwefelsaures Natron, und das übrige Natron als einfach-kohlensaures enthalten war, so ist das Kupferoxyd als Malachit und nicht als Kupferlasur mit Kohlensäure und Wasser verbunden. Gegen 1 Atom des kohlensauren Natrons sind dann 5 Atome der Verbindung $\dot{Cu}\ddot{C}+\dot{Cu}\dot{H}$

im Niederschlage enthalten; ein Theil des gefundenen Wassers, ungefähr der vierte Theil, ist dann noch überschüssig und mit den Natronsalzen vereinigt.

Die blaue Farbe der Niederschläge, welche in Kupferoxydlösungen durch einfach- und zweifach-kohlensaures Natron hervorgebracht werden, rührt also nicht davon her, dafs sie in der Zusammensetzung der natürlichen Kupferlasur ähnlich sind und mehr neutrales kohlensaures Kupferoxyd als der Malachit und die grünen Fällungen enthalten, sondern, zum Theil wenigstens, vielleicht von einer Verbindung des kohlensauren Kupferoxyds mit kohlensaurem Natron, die aber durchs Wasser, namentlich durchs Waschwasser zersetzt wird, durch welches das kohlensaure Natron aufgelöst wird, wodurch die Zusammensetzung der Verbindung die des Malachits wird, und ihre blaue Farbe verliert.

Es ist Deville geglückt, die Verbindung rein und krystallysirt darzustellen. Sie hat die Zusammensetzung:

$$\dot{N}a\,\ddot{C} + \dot{C}u\,\ddot{C} + 3\dot{H}$$ [1]).

Durch die Länge der Zeit wird aber dieser Niederschlag im trocknen Zustande von selbst grün, ohne bis zu 100° C. erhitzt zu seyn.

Fällungen vermittelst kohlensauren Kalis.

I. Die Salze wurden in 6 Theilen kalten Wassers gelöst. Beim Vermischen der Lösungen gleicher Atomgewichte erzeugte sich unter starker Kohlensäureentwicklung ein blauer Niederschlag, der aber durchs Auswaschen mit kaltem Wasser dicht und grün wurde.

Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag war folgendermafsen zusammengesetzt:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	70,61	14,24
Kohlensäure	18,48	13,34
Wasser	10,91	9,70
	100,00.	

Die Verbindung ist von ähnlicher Zusammensetzung wie die durch kohlensaures Natron erzeugte.

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. Reihe, Bd. 335, S. 104

II. Gleiche Atomgewichte beider Salze in 60 Theilen Wassers gelöst, wurden kalt mit einander gemischt. Der voluminöse blaue Niederschlag senkte sich sehr langsam; erst nach einem Stehen von drei Tagen wurde er dicht und von grüner Farbe. Er wurde mit kaltem Wasser ausgesüfst.

Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Niederschlags war folgende:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	71,08	14,34
Kohlensäure	18,51	13,39
Wasser	10,41	9,25
	100,00.	

Durch die gröfsere Menge des kalten Wassers ist also die Zusammensetzung der Verbindung nicht wesentlich verändert worden.

Diese Versuche wurden modificirt wiederholt. Ein Atomgewicht des schwefelsauren Kupferoxyds, in zehn Theilen kalten Wassers gelöst, wurde durch zwei Atomgewichte des kohlensauren Kalis, welche ebenfalls in zehn Theilen Wassers gelöst worden waren, in der Kälte gefällt. Der voluminöse blaue Niederschlag hatte sich nach 24 Stunden noch nicht gesenkt. Er wurde filtrirt, und nach dem Filtriren ohne ausgewaschen zu werden zwischen Fliefspapier trocken geprefst. Die blaue Farbe war dadurch beibehalten worden. Die Verbindung wurde sowohl im lufttrocknen Zustande, als auch nach dem Trocknen bei 100° C., wodurch sie einen Stich ins Grünliche erhält, der Untersuchung unterworfen.

Im lufttrocknen Zustande hatte sie folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	57,81	11,67
Kali	5,00	0,84
Kohlensäure	14,20	10,32
Schwefelsäure	1,52	0,91
Wasser	21,47	19,08
	100,00.	

Nach dem Trocknen bei 100° C. war sie folgendermafsen zusammengesetzt:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	63,58	12,83
Kali	6,81	1,15
Kohlensäure	15,27	11,10
Schwefelsäure	1,45	0,87
Wasser	12,89	11,46
	100,00.	

Durch das Trocknen bei 100° C. hatte die Verbindung also keine andere wesentliche Veränderung erlitten, als dafs sie Wasser verloren hatte. Dafs in der getrockneten Verbindung etwas weniger Schwefelsäure gefunden wurde, als in der lufttrocknen, mag von einer nicht gleichmäfsigen Mengung oder von einer kleinen Ungenauigkeit in der Untersuchung herrühren. Auch die Menge des Kalis zu der des Kupferoxyds ist in der lufttrocknen Verbindung nicht ganz dieselbe wie in der bei 100° C. erhitzten. Es ist in gröfserer Menge in der bei 100° getrockneten, als in der lufttrocknen enthalten.

Wenn die Schwefelsäure als schwefelsaures Kali im Niederschlage enthalten ist, und das übrige Kali als einfach-kohlensaures, so sind gegen 1 Atom kohlensaures Kali 5 Atome neutrales kohlensaures Kupferoxyd, aber nicht weniger als 10 Atome Kupferoxydhydrat enthalten, es bleibt dann noch ein Theil Wasser übrig. Diefs ist ein Verhältnifs zwischen dem kohlensauren Kupferoxyd und dem Kupferoxydhydrat, wie es bei der Untersuchung der anderen Niederschläge nicht gefunden worden ist. Es ist diefs eine bemerkenswerthe Erscheinung. Denn es wird dadurch wahrscheinlich, dafs sich zuerst bei der Fällung mehr Kupferoxydhydrat bildet, als in den ausgewaschenen Niederschlägen zu finden ist, welche aus der kohlensäurehaltigen Flüssigkeit durch das Stehen oder beim Auswaschen Kohlensäure aufgenommen haben müssen. Das ist daher etwas Analoges wie bei den Fällungen der kohlensauren Magnesia.

Auch dieser Niederschlag verdankt die blaue Farbe,

wenigstens zum Theil, aufser dem grofsen Wassergehalte wahrscheinlich der Verbindung des kohlensauren Kalis mit dem kohlensauren Kupferoxydhydrat.

Es ist Deville nicht geglückt eine Verbindung von einem Atom des kohlensauren Kalis mit einem Atom neutralen kohlensauren Kupferoxyd hervorzubringen, die der oben erwähnten Natronverbindung analog wäre. Er erhielt eine krystallinische Masse, welche gegen 1 Atom von kohlensaurem Kali 5 Atome eines basisch kohlensauren Kupferoxyds enthielt, in welcher 4 Atome Kohlensäure enthalten waren.

Die blaue Farbe der in der Natur vorkommenden Kupferlasur gab Veranlassung in derselben einen Gehalt von kohlensaurem Kali zu vermuthen. Aber wenigstens in der bekannten Kupferlasur von Chessy bei Lyon konnte, bei genauer Untersuchung, keine Spur davon aufgefunden werden. Es scheint also, dafs das zweite Atom des neutralen kohlensauren Kupferoxyds auf ähnliche Weise die blaue Farbe hervorbringt wie das kohlensaure Alkali.

III. Gleiche Atomgewichte beider Salze wurden in 6 Theilen kochenden Wassers gelöst und kochend gefällt. Es bildete sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein grüner Niederschlag, der auch durch fortgesetztes Kochen seine Farbe nicht veränderte, und nicht schwarz wurde. Dadurch unterscheidet er sich wesentlich von dem vermittelst kohlensauren Natrons beim Erhitzen erzeugten. Eine gröfsere Menge von kohlensaurem Kali hätte leichter eine schwarze Fällung beim Kochen erzeugt. Der Niederschlag wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen. Bei 100° C. getrocknet hatte er folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	71,64	14,45
Kohlensäure	18,81	13,61
Wasser	9,55	8,49
	100,00.	

Die Verbindung hat sehr nahe dieselbe Zusammensetzung, wie die durch kohlensaures Natron in kalten con-

centrirten Auflösungen erzeugte. Merkwürdiger Weise war sie frei von Schwefelsäure. Sie konnte, ohne sich an Gewicht zu verändern, bis 150° C. erhitzt werden.

IV. Gleiche Atomgewichte beider Salze wurden in 60 Theilen kochenden Wassers gelöst, und die Auflösungen kochend vermischt. Der unter lebhafter Kohlensäureentwicklung erzeugte Niederschlag war anfangs grün, wurde aber durch längeres Erhitzen schwärzlich, jedoch langsamer und schwieriger, als der unter gleichen Umständen durch kohlensaures Natron erzeugte.

Die Verbindung zeigte beim Glühen dieselbe Erscheinung wie die durch kohlensaures Natron aus concentrirten Auflösungen heifs gefällte. Erst nach einem Glühen von drei Viertel Stunden wurde ein constantes Gewicht erhalten; sie wurde dabei rein schwarz, und zwar zuerst an den Wänden des Platintiegels, wo die Hitze zuerst einwirken konnte. Nach dem Glühen enthielt sie keine Schwefelsäure mehr. Bei 100° C. getrocknet hatte sie folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	75,76	15,28
Kohlensäure	4,69	3,39
Schwefelsäure	9,88	5,81
Wasser	9,67	8,56
	100,00.	

Die Verbindung ist eine Mengung von kohlensaurem Kupferoxyd, basisch schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat, und zwar aus einem Atom $\dot{Cu}\ddot{C}$, einem Atom $\dot{Cu}^3\dddot{S}$ und 5 Atomen $\dot{Cu}\bar{H}$. Der Berechnung nach würde eine solche Mengung bestehen aus

Kupferoxyd	76,92
Kohlensäure	4,74
Schwefelsäure	8,64
Wasser	9,70
	100,00.

Der bedeutende Schwefelsäuregehalt in den kochend gefällten Niederschlägen, deren Zusammensetzung im Vorhergehenden angegeben worden ist, veranlafste, getrocknetes grünes kohlensaures Kupferoxydhydrat, das frei von jeder Spur von Schwefelsäure war, einige Zeit hindurch mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron zu erhitzen. Es wurde darauf so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Spur von Schwefelsäure mehr enthielt. Wurde es darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so gab die Auflösung eine Fällung durchs Zusetzen von Chlorbaryum.

Bei der Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds vermittelst kohlensaurer Alkalien bildet sich also vorzugsweise die Verbindung $\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$, die auch als Malachit häufig in der Natur vorkommt. Die aus kalten Auflösungen erzeugten Niederschläge von blauer Farbe verdanken wahrscheinlich ihre Farbe einer Verbindung mit kohlensaurem Alkali. Die Verwandtschaft zwischen dem kohlensauren Kupferoxyd und dem Kupferoxydhydrat gerade in dem oben erwähnten Verhältnifs ist keine ganz unbedeutende, da alle Fällungen sowohl aus concentrirten als auch aus verdünnten Auflösungen in der Kälte, wenigstens nach längerem Stehen oder nach dem Auswaschen, wesentlich von dieser Zusammensetzung sind. Selbst bei der Zersetzung heifser concentrirter Auflösungen bildet sich bisweilen diese Verbindung, gewöhnlich aber wird dann, während bedeutende Mengen Schwefelsäure aus dem entstandenen schwefelsauren Alkali aufgenommen werden, Kohlensäure ausgetrieben, und zwar in solcher Menge, dafs oft nur sehr geringe Mengen davon in der Kupferoxydverbindung zurückbleiben.

Alle diese grünen Niederschläge, welche wesentlich die Zusammensetzung $\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$ haben, bestehen bei genauer mikroskopischer Besichtigung aus amorphen Kügelchen, die bei den verschiedenen Fällungen von verschiedener Gröfse sind. Selbst bei sehr starker Vergröfserung konnte in ihnen kein Zeichen von Krystallisation entdeckt werden.

Auch die durch zweifach-kohlensaures Natron erzeugte Verbindungen (S. 471 und 472) sind von dieser Structur. Eine Ausnahme aber macht der durch kohlensaures Kali erhaltene blaue Niederschlag (S. 474), der nicht ausgewaschen, sondern durch Fliefspapier getrocknet worden war, und der von wesentlich anderer Zusammensetzung als die andern Fällungen ist. Er besteht nicht aus Kügelchen, sondern aus glimmerartigen Blättchen oder Häutchen.

Zusammensetzung des vermittelst Kalihydrat aus Kupferoxydauflösungen in der Kochhitze gefällten Niederschlags. — Bekanntlich hält man allgemein diesen Niederschlag für wasserfreies Kupferoxyd. Aber schon seit längerer Zeit hatte ich mich überzeugt, dafs derselbe eine, wenn auch nicht bedeutende Menge von Wasser enthält, und dasselbe sehr hartnäckig bei ziemlich hohen Temperaturen zurückbehält.

Eine genaue Untersuchung der Verbindung schien mir auch deshalb noch nöthig, weil, wie aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, gerade die Niederschläge, von denen, welche in schwefelsaurer Kupferoxydauflösung durch kohlensaure Alkalien in der Kochhitze gefällt werden, bedeutende Menge von Schwefelsäure enthalten, welche zugleich eine schwärzliche Farbe besitzen. Wegen dieser Aehnlichkeit in der Farbe war es möglich, dafs auch das durch Kalihydrat beim Kochen gefällte Kupferoxyd ein sehr basiches Salz seyn konnte. Aber weder in dem aus heifser schwefelsaurer Kupferoxydauflösung durch Kalihydrat gefällten Kupferoxyd konnte nach vollständigem Auswaschen nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure eine Spur von Schwefelsäure nachgewiesen werden, noch enthielt das unter ähnlichen Verhältnissen aus einer heifsen Kupferchloridauflösung erzeugte Oxyd nach der Auflösung in Salpetersäure Chlor.

Wird das heifs gefällte Kupferoxyd, das eine dunkelbraune Farbe hat, bei 100° C. getrocknet, so enthält es noch Wasser, das es nicht verliert, wenn das Trocknen

bei dieser Temperatur auch lange fortgesetzt wird. Bei 200° C. verliert es nur einen Theil dieses Wassers, und selbst bei 300° C. wird die ganze Menge desselben nicht ausgetrieben. Es gehört dazu erst eine Glühhitze. Nach dem Verluste des Wassers ist das Kupferoxyd schwarz.

Die Wassermengen des durch Kalihydrat heifs gefällten Kupferoxyds sind merkwürdiger Weise verschieden, wenn dasselbe aus der Auflösung des schwefelsauren Salzes oder aus der des Chlorids erhalten wurde. Aber bei Wiederholungen der Versuche blieben sich die Resultate fast gleich.

Das aus dem schwefelsauren Kupferoxyd in der Kochhitze gefällte Oxyd war zusammengesetzt aus:

	bei 100° C. getrocknet,	bei 200° C.	bei 300° C.
Kupferoxyd	96,20	97,69	98,32
Wasser	3,80	2,31	1,68
	100,00.	100,00.	100,00.

Das aus der Kupferchloridauflösung unter ähnlichen Umständen erzeugte Oxyd hingegen war folgendermafsen zusammengesetzt:

	bei 100° C. getrocknet,	bei 200° C.	bei 300° C.
Kupferoxyd	97,67	98,39	99,00
Wasser	2,33	1,61	1,00
	100,00.	100,00.	100,00.

Das aus der schwefelsauren Kupferoxydlösung gefällte Oxyd bei 100° C. getrocknet, entspricht ungefähr einer Verbindung von 1 Atom Wasser gegen 6 Atome Kupferoxyd; in dem aus der Chloridauflösung niedergeschlagenen hingegen sind gegen 1 Atom Wasser ungefähr 10 Atome Kupferoxyd enthalten.

Ungeachtet der geringen Menge des Wassers kann man dieselbe doch nicht für unwesentlich halten, da sie noch bei hohen Temperaturen nicht vollständig verjagt werden kann, was von einer nicht unbedeutenden Verwandtschaft zwischen Kupferoxyd und Wasser zeigt. Diese giebt sich übrigens schon dadurch zu erkennen, dafs das Kupferoxyd nach

nach dem Glühen mehr als andere geglühte Oxyde Feuchtigkeit anzieht, was, wie jeder Chemiker weifs, bei den Analysen organischer Körper, wenn diese vermittelst Kupferoxyds angestellt werden sollen, von unangenehmen Einflufs seyn kann.

Werden die Verbindungen von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat nach und nach einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so wird zuerst Kohlensäure ausgetrieben, aber Wasser bleibt eben so hartnäckig mit Kupferoxyd verbunden zurück, wie in dem Oxyde, das durch Kalihydratlösung aus Kupferoxydlösung durchs Kochen erhalten wird. Es zeigt diefs, wie grofs die Verwandtschaft des Kupferoxyds zu dieser geringen Menge Wasser ist. Es wurde zu diesen Versuchen die Fällung von dem Versuche I angewandt, welche aus der concentrirten schwefelsauren Kupferoxydlösung in der Kälte gefällt worden, und die frei von Schwefelsäure war.

Es ist schon oben S. 477 erwähnt worden, dafs der durch kohlensaures Kali kochend gefällte Niederschlag, welcher keine Schwefeisäure enthielt, bis 150° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu verändern.

Wird aber die Temperatur bis zu 200° C. gesteigert, so wird aus der Verbindung Kohlensäure entwickelt. Als die Verbindung von dem Versuche I von 100° C. bis zu dieser Temperatur erhitzt wurde, mufste dieselbe 4 Tage hintereinander unterhalten werden, bis das Gewicht nicht mehr abnahm. Der Gewichtsverlust betrug dann 25,12 Proc. von der bei 100° C. getrockneten Verbindung, in welcher 28,93 Proc. Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Der erhaltene Rückstand war ein sammetschwarzes Pulver, das im Reagenzglase stärker erhitzt, Wasser gab, aber mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, sich ohne Kohlensäureentwicklung mit grofser Leichtigkeit in derselben auflöste.

Geglüht hinterliefs es 96,55 Proc. Kupferoxyd. Es bestand also im Hundert aus:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kupferoxyd	96,55	19,48	6	96,35
Wasser	3,45	3,06	1	3,65
	100,00.			100,00.

Das aus der Verbindung $\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$ durchs Erhitzen bei einer Temperatur von 200° C. erhaltene Kupferoxydhydrat hatte also dieselbe Zusammensetzung wie das aus der schwefelsauren Kupferoxydlösung durch Kalihydrat gefällte und bei 100° C. gtrocknete Hydrat.

Wurde nun das bei 200° C. erhaltene Hydrat bis zu 300° erhitzt, und zwar ungefähr 16 Stunden hindurch, bis sich das Gewicht nicht mehr veränderte, so enthielt das Kupferoxyd doch noch eine geringe Menge Wasser, und war im Hundert zusammengesetzt aus:

Kupferoxyd	99,37
Wasser	0,63
	100,00.

Es enthielt also weniger Wasser, als die bis 300° C. erhitzten Hydrate, welche aus den Auflösungen des schwefelsauren Kupferoxyds und des Chlorids durch Kalihydrat gefällt worden waren.

Aehnlich den künstlich dargestellten Verbindungen des kohlensauren Kupferoxyds mit dem Kupferoxydhydrat verhalten sich die in der Natur vorkommenden, der Malachit und die Kupferlasur, nur mit dem Unterschiede, dafs die Temperatur, bei welcher sie sich zu zersetzen anfangen, um etwas höher seyn mufs.

Es wurde zu den Versuchen ein sehr reiner Malachit von Gumeschefkoi, südlich von Katherinenburg im Ural, angewandt, der, obgleich er auf Schwefelkupfer safs, und höchst wahrscheinlich aus demselben entstanden ist, doch nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure keine Reaction auf Schwefelsäure zeigte.

Im gepulverten Zustand verlor derselbe kei einer Temperatur von 100° nur 0,11 Proc., welcher Verlust von anhängender Feuchtigkeit herrührte. Er konnte nun bis zu

200° C. erhitzt und lange dieser Temperatur, bei welcher die künstliche Verbindung anfängt sich zu zersetzen, ausgesetzt werden, ohne eine Gewichtsabnahme zu erleiden, und ohne seine Farbe zu verändern. Erst bei 220° C. fängt die Zersetzung des Malachits an, schreitet aber bei dieser Temperatur sehr langsam fort. Er wird erst schmutzig grün und endlich bräunlich; bei 250° C. wird er braun und bei 300° C. schwarz. Bei 220° hatte er nach langem Erhitzen erst 0,76 Proc.; bei 230° 1,22 Proc., bei 250° 2,16 Proc. und bei 300° 27,71 Proc. am Gewicht verloren.

Der bis zu 300° erhitzte Malachit bestand aus wasserhaltigem Kupferoxyd, das mehr Wasser enthielt als das, welches aus der künstlichen Verbindung des kohlensauren Kupferoxyds mit Kupferoxydhydrat erhalten worden war. Denn geglüht gab es 98,74 Proc. Kupferoxyd. Es bestand also im Hundert aus:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd	98,74	19,92
Wasser	1,26	1,12
	100,00.	

Es entspricht diefs ungefähr einer Verbindung von 18 Atomen Kupferoxyd gegen 1 Atom Wasser.

Während der Malachit bei einer Temperatur von 220° C. noch nicht oder kaum zersetzt wird, kann er schon bei der Kochhitze des Wassers Kohlensäure verlieren, wenn man ihn im gepulverten Zustande mit Wasser kocht. Beim Kochen verliert er nach und nach seine grüne Farbe, wird erst schmutzig grün und endlich schwarz, während reichlich Kohlensäuregas entwickelt wird, das mit den Wasserdämpfen entweicht und Fällungen in Kalk- und Barytwasser hervorbringt. Es findet hier also dieselbe Erscheinung statt, wie bei der Fällung von verdünnten kochenden Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Alkali. Da aber das Kupferoxyd hierbei nicht Schwefelsäure aus entstandenem schwefelsauren Alkali wie in jenem Falle aufnehmen kann, so ist dieser Fall noch interessanter. Es wird hierdurch klar, dafs es das Wasser allein ist,

welches beim Kochen durch seine chemische Masse die Kohlensäure aus dem schwefelsauren Kupferoxyd austreibt. Denn wenn der Niederschlag aus schwefelsaurer Kupferoxydlösung durch kohlensaures Alkali längere Zeit gekocht wird, und Kohlensäure verliert, so kann dieser Erfolg eben so gut von der Zersetzung des kohlensauren Kupferoxyds vermittelst des entstandenen schwefelsauren Alkalis abgeleitet werden, wodurch kohlensaures Alkali und schwefelsaures Kupferoxyd entsteht, das mit Kupferoxydhydrat verbunden, als unlöslicher Niederschlag sich absondert.

Die gänzliche Zersetzung des gepulverten Malachits durchs Kochen mit Wasser erfordert sehr lange Zeit. Wenn man daher nach längerem Kochen das Ganze mit einer geringen Menge einer sehr verdünnten Säure behandelt, so löst sich das Kupferoxydhydrat auf, und unzersetzter Malachit bleibt mit der ihm eigenthümlichen Farbe ungelöst zurück.

Die Kupferlasur verhält sich dem Malachit in dem Verhalten bei höherer Temperatur und gegen kochendes Wasser ähnlich. Zu den Versuchen wurden Krystalle der Kupferlasur von Chessy angewandt. Im gepulverten Zustande verlor die Kupferlasur bei einer Temperatur von 100° bis 200° nichts an Gewicht; sie behielt auch bei dieser Erwärmung die schöne blaue Farbe. Erst bei 220° verminderte sich das Gewicht und sie veränderte die Farbe, doch war die Gewichtsverminderung bei dieser Temperatur und selbst bei 250° noch sehr gering. Bei dieser Temperatur wurde die Farbe graubraun, und bei 300° war die Kupferlasur in Kupferoxyd verwandelt, das aber noch Wasser enthielt. Die Menge desselben wurde nicht bestimmt, weil die Krystalle der Kupferlasur, obgleich ausgezeichnet ausgebildet, doch von etwas Sandstein, dem Muttergestein derselben, durchdrungen waren.

Wird die gepulverte Kupferlasur mit Wasser übergossen und das Ganze gekocht, so treibt das Wasser Kohlensäure aus, und zwar reichlicher, als diefs beim Kochen des Malachits mit Wasser der Fall ist, und die blaue

Farbe des Pulvers wird nach und nach schwarz. Die Kupferlasur verwandelte sich dabei nicht zuerst in Malachit, sondern gleich in braunschwarzes Kupferoxydhydrat, welche Verwandlung wie beim Malachit langsam von statten ging. Als das Ganze nach dem Erkalten mit einer geringen Menge sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, löste sich das Kupferoxydhydrat auf, und die noch unzersetzte Kupferlasur blieb mit der ihr eigenthümlichen blauen Farbe ungelöst zurück.

Wird gepulverte Kupferlasur lange Zeit bei der gewöhnlichen Temperatur mit Wasser unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, so verändert sie selbst nach 3 Monaten ihre Farbe nicht im Mindesten. Auch wenn das Ganze einer Temperatur von 60° bis 80° C. ausgesetzt wird, so ist noch keine wesentliche Veränderung zu bemerken, welche erst bei der Kochhitze des Wassers eintritt.

(Fortsetzung folgt.)

VIII. *Chemische Untersuchung einiger Mineralien; von Dr. C. Bergemann.*

---

1. Allanit von West-Point.

Von dem Mineralogen Hrn. Saemann wurde mir ein dem Allanit ähnliches Fossil zur Untersuchung übergeben, welches derselbe im Gneis von West-Point bei New-York aufgefunden hatte. Dasselbe kommt mit dem Allanit von Jotonfjeld am meisten überein, nur finden sich bei West-Point Krystalle von bedeutender Gröſse neben reinen derben Massen [1]).

Obgleich der Allanit in der neueren Zeit mehrfach untersucht worden ist, so entschloſs ich mich doch das Mi-

1) Eine nähere Mittheilung über das Vorkommen des Minerals wird von Hrn. Saemann gemacht werden.

neral von diesem neuen Fundorte einer Analyse zu unterwerfen.

Die mineralogische Beschaffenheit desselben konnte mit der des Minerals von Jotonfjeld überein. Das specifische Gewicht ist =3,4917, wird aber nach dem Glühen kaum verändert. Die Feuererscheinung, wie sie Scheerer und Andere beim Erhitzen des Allanits bemerkt haben, konnte ich an den von mir benutzten Bruchstücken nicht wahrnehmen. Die Auflöslichkeit des Minerals in Säuren geht nach dem Glühen desselben fast ganz verloren.

Das Verhalten dieses Minerals bei den Löthrohrversuchen und ebenso gegen Säuren ist das bekannte.

Die qualitative Untersuchung ergab ebenfalls die Gegenwart der schon früher in dem Allanit nachgewiesenen Stoffe; Beryll- und Yttererde sind in demselben nicht vorhanden. Eisenoxyd findet sich in geringer, Eisenoxydul dagegen in gröfserer Menge. Die Trennung beider geschah nach der von Fuchs angegebenen Methode.

Die Analyse wurde im Allgemeinen in der Weise ausgeführt wie Scheerer sie bei seiner Arbeit über diese Mineralien vollständig beschrieben hat. Der Wassergehalt wurde nach dem Glühverluste des Minerals angenommen.

Das Resultat der Analyse war:

Kieselsäure	33,833	Proc.
Thonerde	13,506	»
Eisenoxyd	3,330	»
Eisenoxydul	12,716	»
Manganoxydul	0,824	»
Ceroxydul mit Lanthanoxyd	20,902	»
Kalkerde	9,357	»
Talkerde	1,404	»
Wasser	2,950	»
	99,023	Proc.

2. Ueber ein dem Granat ähnliches Mineral.

Dasselbe findet sich in einer grünen Feldspathmasse bei Brevig in Norwegen in Begleitung einer grofsen Reihe von

Fossilien. In kleineren Bruchstückchen dieses Feldspaths fand sich ein dunkelblauer Flufsspath, Eläolith, Titaneisen u. s. w., und namentlich Zirkon in grofser Menge. Die Krystalle des letzteren sind in verschiedener Gröfse und auf das Innigste durch das ganze Gestein verbreitet; selbst in den kleinsten Vertiefungen und an der Oberfläche des untersuchten Minerals sind durch Hülfe der Lupe häufig kleine Zirkone zu erkennen und zeigen sich mit denselben fast verwachsen. Das Mineral selbst findet sich in diesem Feldspath in krystallinischen Massen und ebenso in vollständig ausgebildeten Krystallen und hat in Farbe und Glanz die meiste Aehnlichkeit mit dem von Shepard beschriebenen und von Rammelsberg analysirten Schorlamit. Vollständig ausgebildete Krystalle dagegen gleichen sehr dem Melanit. Die folgenden Angaben beziehen sich auf solche Krystalle.

Das Mineral ist von schwarzer Farbe und zeigt auf den Krystallflächen Glasglanz; selbst in dünnen Splittern ist es undurchsichtig; im Strich und als Pulver erscheint es gelbgrün; die Härte gleich der des Apatits; das specifische Gewicht = 3,880, nach starkem Glühen steigt dasselbe auf 3,898; auf die Magnetnadel wirkt es weder vor noch nach dem Glühen. Die Form, in welcher das Mineral erscheint, ist die des Granats. Unter den von Dr. Krantz hierselbst von Brevig bezogenen Exemplaren hatte ich Gelegenheit Krystalle bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser zu sehen, welche von schwarzen Granaten nicht zu unterscheiden waren.

Werden Bruchstücke stark geglüht, so erleiden sie weder in Farbe noch in Glanz eine Veränderung. Diesem entsprechend verhält sich das Mineral bei den Löthrohrversuchen; es ist selbst in dünnen Splittern unschmelzbar. Beim Zusammenschmelzen mit Soda giebt sich die Kieselsäure zu erkennen, wobei das entstehende Glas eine gelbliche Farbe annimmt; durch Borax dagegen wird ein tiefgelbgrünes, sich nach dem Erkalten nicht veränderndes Glas hervorgebracht, während dagegen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsalz eine gelbgrüne Perle entsteht, welche

beim Erkalten der Probe heller wird und bei Behandlung mit dem inneren Theile der Flamme, besonders bei einem geringen Zinnzusatz, die Reactionen des Titans zeigt.

Durch Säuren, namentlich durch Chlorwasserstoffsäure, wird das Mineral leicht und vollständig unter Abscheidung von Kieselsäure zerlegt, wobei eine Gallertbildung nicht stattfindet. Selbst nach dem Glühen kann das Mineral, jedoch schwieriger, durch Säure zerlegt werden, wobei mit der Kieselsäure noch Titansäure und Zirkonerde zurückbleiben.

Die Bestandtheile sind:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	33,355	17,30
Eisenoxydul	34,598	7,66
Kalkerde	25,804	7,32
Manganoxydul	1,807	0,44
Titansäure, Zirkonerde	3,071	
Bittererde und Kali	Spuren	
	99,319.	

Durch Glühen findet eine sehr geringe Gewichtsverminderung statt.

Wird nach diesen Angaben das Sauerstoffverhältnifs in der Kieselsäure so grofs angenommen als das der basischen Körper zusammengenommen und gleichviel im Eisenoxydul und in der Kalkerde, so würde das Mineral Drittelsilicat der letzteren bilden, wobei indessen der Gehalt an Titansäure und Zirkonerde unberücksichtigt geblieben ist. Nach dieser Annahme würde das Mineral bestehen aus:

Kieselsäure	35,73
Eisenoxydul	35,93
Kalkerde	28,24
	100,00.

Zur Ausführung der Analyse wurde ein Krystall verwendet, welcher zuerst gröblich gepulvert und dessen Pulver darauf durch Hülfe der Lupe sorgfältigst untersucht wurde, wobei sich fremdartige Theile nicht zu erkennen gaben.

Die Zersetzung des darauf geschlämmten Pulvers geschah durch Chlorwasserstoffsäure bei einer den Siedepunkt nicht erreichenden Temperatur. Die abgeschiedene Kieselsäure war vollkommen rein und liefs sich nach dem Glühen durch Kochen mit kohlensaurem Natron vollständig auflösen ohne eine Spur von Zirkonerde zu hinterlassen, ein Beweis, dafs nicht Zirkonmasse dem benutzten Krystall beigemengt gewesen seyn konnte, indem diese als gewöhnlicher Zirkon durch die Säure nicht angegriffen worden wäre und mithin mit der Kieselsäure hätte zurückbleiben müssen. Das Eisenoxydul hatte sich bei dem fortgesetzten Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure zum Oxyde umgewandelt und wurde als solches mit der Zirkonerde und Titansäure durch Ammoniak gefällt. Das Aussüfsen des Niederschlages geschah mit kaltem Wasser. Aus dem ammoniakalischen Filtrat wurde der Kalk als oxalsaurer gefällt und die von diesem geschiedene Flüssigkeit in der bekannten Weise weiter untersucht.

Der ausgesüfste aus Eisenoxyd, Titansäure und Zirkonerde bestehende Niederschlag wurde durch Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst und ersteres durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder zum Oxydul umgewandelt. Nachdem die Flüssigkeit unter Beobachtung der nöthigen Umstände gehörig ausgekocht war, wurde die Titansäure daraus durch kohlensauren Baryt gefällt. Es zeigte sich aber bei der weiteren Untersuchung der Titansäure, dafs diese nicht rein war; sie enthielt, wie auch zu erwarten stand, ein wenig Zirkonerde. Der gröfsere Theil dieser war aber in der Auflösung mit dem Eisenoxydul enthalten. Nach der Entfernung des Baryts und der vollständigen Oxydation des Eisens wurden beide durch Ammoniak gefällt, das Gewicht des Niederschlages erst im Ganzen bestimmt und darauf das Eisenoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, so vollständig es sich thun liefs, ausgezogen. Die zurückbleibende und durch Eisenoxyd verunreinigte Zirkonerde wog 0,674 Grm. Eine genauere Trennung der 3,071 Proc. betragenden Zirkonerde und Titansäure versuchte ich nicht auszuführen, da alle die bisher zu diesem Zweck be-

kannt gewordenen Methoden kein genaues Resultat erwarten liefsen.

Bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Pulver des Minerals färbte sich die Auflösung gelblich, obgleich die Zersetzung in einem verschlossenen und mit Kohlensäure gefüllten Gläschen vorgenommen wurde. Die Reagentien zeigten auch in dieser Auflösung die Gegenwart von etwas Eisenoxyd an; dasselbe fehlt also in dem Mineral nicht. Indessen war die Menge desselben so gering, dafs eine quantitative Scheidung beider Oxyde und die Bestimmung ob sie zu einander in einem bestimmten Verhältnifs stehen, unterblieb. Ich lasse es daher unentschieden ob die benutzten Krystalle wirklich ganz frei von Eisenoxyd waren oder ob dasselbe erst im Laufe der Untersuchung entstanden ist. Diese Ungewifsheit wird noch vermehrt durch die Betrachtung über das Verhältnifs, welches die Titansäure in dem Minerale spielt. Nach einem oberflächlichen Versuche die Menge derselben durch Zusammenschmelzen des Rückstandes mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu bestimmen, wurden ungefähr 2 Proc. derselben erhalten. Sollte diese Säure vielleicht als Oxyd mit Eisenoxyd verbunden in dem Mineral enthalten gewesen seyn, und eine dem Titaneisen analoge Verbindung dargestellt haben? In diesem Falle würde aber schwierig zu ermitteln seyn, welche der bekannten Verbindungen beider Oxyde hier vorhanden war. Wollte man z. B. auch in den vollkommen ausgebildeten Krystallen ein Gemenge mehrerer Mineralien annehmen und die Gegenwart der Verbindung von 1 At. Titanoxyd und 6 At. Eisenoxyd, wie sie mit diesem Granate in dem Feldspath vorkommen, voraussetzen, so würde in den übrigbleibenden Bestandtheilen allerdings eine Masse hinterbleiben, welche mit der Zusammensetzung der Granaten verglichen werden könnte. Aber wie ist es möglich, dafs bei einer Verbindung dieser oder bei einer zufälligen Einmengung von ungefähr 10 Proc. Titaneisen die Granatformen in aller Schärfe entstehen konnten. Das Mineral unterscheidet sich von allen Granaten

durch seine Unschmelzbarkeit so wie durch die schnelle Zersetzbarkeit in Säuren, welche die der bisher untersuchten Kalkgranaten weit übertrifft. Eine fortgesetzte Untersuchung dürfte entscheiden, ob wir auch in diesem Mineral eine theilweise zersetzte Masse besitzen, wogegen aber der grofse Gehalt an Eisenoxydul spricht, oder ob dieselbe, wie es mir wahrscheinlicher ist, eine neue Varietät darstellt.

3. Eisennatrolith.

Bei Brevig findet sich ferner in gröfseren Massen des Brevicits ein dunkelgrünes Mineral, theils krystallinisch und in gröfseren Lagen, theils vollkommen auskrystallisirt. Die krystallinischen Theile schliefsen oft kleine vierseitige Säulen ein, deren Form sich nicht näher bestimmen liefs, aber ganz mit der des Natroliths übereinzustimmen scheint; ebenso ist ein entsprechender Blätterdurchgang deutlich zu bemerken.

Die Farbe des Minerals ist, wie gesagt, dunkelgrün, im Strich oder als Pulver erscheint sie lichter, selbst in dünnen Splittern ist es undurchsichtig. Die Härte = 5, das spec. Gew. = 2,353. Vor dem Löthrohr auf der Kohle ist es fast unschmelzbar, färbt sich aber nach und nach braunschwarz. Mit den Flufsmitteln zusammengeschmolzen zeigen sich besonders die Eisenreactionen. Phosphorsalz giebt ein grünes, nach dem Erkalten farbenlos werdendes Glas, Borax ein vorübergehend gelbliches; Soda zeigt die Kieselsäure an, indem sich die Probe grünlich färbt. Beim Erhitzen in einem Glasrohre giebt es Wasserdämpfe ohne zu decrepitiren.

Von Säuren wird das Mineral sehr leicht und unter Gallertbildung zersetzt, namentlich von Chlorwasserstoffsäure; Oxalsäure zerlegt es ebenfalls; selbst nach dem Glühen zerlegen es die Säuren noch vollständig.

Die Analyse ergab folgende Bestandtheile:

Kieselsäure	46,537	Proc.
Thonerde	18,944	»
Eisenoxyd	7,486	»
Eisenoxydul	2,402	»
Natron mit wenig Kali	14,042	»
Manganoxydul	0,550	»
Wasser	9,367	»
	99,328	Proc.

Durch molybdänsaures Ammoniak liefs sich ferner eine geringe Menge Phosphorsäure entdecken, so wie die Thonerde eine Spur Beryllerde enthielt.

Wird diese Zusammensetzung mit der der bekannten Mineralien verglichen, so ergiebt sich daraus, dafs dasselbe eine dem Mesotyp beizuzählende Verbindung darstellt, welche dem Natrolith sehr nahe kommt, aber 8 At. Wasser enthält. Die Uebereinstimmung mit diesem ist vollständig, wenn das Eisenoxyd als Vertreter des in dem untersuchten Minerale fehlenden Theils der Thonerde, und der Sauerstoff des Eisenoxyduls dem des Natrons beigerechnet wird. Ist diese Annahme zulässig, so würden wir in dem Mineral einen Natrolith besitzen, in welchem die Thonerde zum grofsen Theil durch Eisenoxyd ersetzt ist und der Name *Eisennatrolith* würde gerechtfertigt seyn. Es ist diese Substitution der Thonerde durch Eisenoxyd um so auffallender, da in keinem der Familie der Zeolithe angehörenden Fossilien eine solche bisher wahrgenommen worden ist. Die geringe Schmelzbarkeit des Minerals durch Hülfe des Löthrohrs unterscheidet dasselbe aber in auffallender Weise.

4. Ueber ein dem Sodalith ähnliches Mineral.

Bore hat einen Sodalith von lavendelblauer Farbe von der Insel Lamö bei Brevig untersucht [1]), der in seiner Zusammensetzung mit den Sodalithen von anderen Fundorten übereinstimmt. Es findet sich indessen bei Brevig noch ein anderes dem Sodalith ebenfalls sehr nahe stehendes Fossil in einer grünen Feldspathmasse mit Eläolith verwachsen

1) S. diese Ann. Bd. 78, S. 413.

von grünlicher Farbe, welches von jenem verschieden ist und welehes ich einer Analyse unterworfen habe.

Die Farbe des Minerals ist hellgrünlich; im Strich und als Pulver erscheint es weifs. Die Härte $= 5$, das spec. Gew. $= 2,302$; es besitzt Durchscheinenheit und Glasglanz nnd findet sich in dem Feldspath in gröfseren krystallinischen Abscheidungen; der Blätterdurchgang scheint einem Rhomboëder zu entsprechen; vollständigere Krystalle habe ich nicht bemerkt.

Beim Erhitzen in einem Glasrohre wird nichts Flüchtiges daraus entwickelt. Vor dem Löthrohr auf der Kohle verliert es bei der Einwirkung der Hitze die grünliche Farbe und wird weifs. Nur bei anhaltendem Blasen wird es an den Kanten ein wenig geschmolzen, ohne dabei ein Aufblähen zu zeigen. Beim Zusammenschmelzen mit Soda wird es ebenfalls nur langsam aufgeschlossen und erstarrt beim Erkalten zur weifsen emaillenartigen Perle. Mit Borax oder Phosphorsalz bildet es nur schwierig Gläser, welche aber farbenlos erscheinen.

Säuren zersetzen das Mineral leicht und vollständig unter Bildung einer Kieselgallerte, selbst das geglühte Mineral wird von Säuren noch mit Leichtigkeit zerlegt.

Die Zusammensetzung ist:

Kieselsäure	46,028 Proc.	oder	46,028
Thonerde	23,972 »		23,972
Natron	21,483 »		16,613
Chlor	7,431 »		7,431
Phosphorsäure	0,857 »		0,857
Kalk, Eisenoxyd	Spuren		—
	99,771.	Natrium	4,870
			99,771.

Das Sauerstoffverhältnifs in der Kieselerde, Thonerde und im Natron ist $6:3:1$, wonach das Mineral

$$(\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}) + Cl\,Na$$

bilden würde.

Wenn auch die Phosphorsäure bei dieser Deutung der

Analyse als ein unwesentlicher Bestandtheil des Sodaliths betrachtet worden ist, so dürfte dieselbe doch als eine häufig in diesem Minerale vorkommende Masse angesehen werden müssen. So fand ich bei einigen vergleichenden Versuchen, mit Hülfe des molybdänsauren Ammoniaks, Phosphorsäure in dem blauen Sodalith von Miask, der bekanntlich viel Chlor enthält, ebenso in einer grünlichen Varietät angeblich von Connecticut, der grofse Aehnlichkeit mit dem Grönländischen besitzt, in welchem aber kaum Spuren von Chlor zu entdecken waren; ferner enthielt auch der Sodalith vom Laacher-See eine sehr geringe Menge Phosphorsäure.

Bei der vorstehenden Untersuchung wurde die Phosphorsäure nach der von Otto vorgeschlagenen Methode bestimmt, indem die saure die Thonerde enthaltende Auflösung mit Weinsteinsäure versetzt u. s. w. und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wurde. Aus dem Gewicht der geglühten phosphorsauren Magnesia wurde die Menge der Phosphorsäure berechnet.

Für die Bestimmung des Chlors wurde eine besondere Partie des Minerals mit Salpetersäure behandelt, die Kieselsäure in der bekannten Weise geschieden, um ihre Menge mit der vergleichen zu können, welche bei der Zersetzung einer anderen Probe des Minerals durch Chlorwasserstoffsäure erhalten war, und aus der salpetersauren Auflösung das Chlor durch Silbersolution gefällt.

IX. *Chemisch-mineralogische Mittheilungen;* *von E. E. Schmid.*

1 Xanthosiderit, ein neues Mineral vom Thüringer Wald.

Am sogenannten Hüttenholze bei Ilmenau wurde vor einiger Zeit mit den gewöhnlichen Mangenerzen ein durch concentrisch-strahlige Textur, Seidenglanz und helle Farbe ausgezeichneter Brauneisenstein aus dem Porphyr des Lindenbergs ausgebracht, der seiner abweichenden und eigenthümlichen Zusammensetzung wegen als besondere Species aufgeführt zu werden verdient. Ich schlage dafür den Namen *Xanthosiderit* vor.

Der Xanthosiderit besteht aus feinen Nadeln, die concentrisch-strahlig zu sternförmigen Gruppen vereinigt sind. Zwischen den einzelnen Nadeln, so wie zwischen den einzelnen Sternen bleiben nicht selten leere Zwischenräume. Die Krystallisation hat eine so grofse Aehnlichkeit mit derjenigen des Weichmanganerzes, dafs man das Fossil als eine Metamorphose davon mit Beibehaltung der Form anzusehen versucht werden könnte; allein der Glanz ist viel stärker als bei Afterkrystallen. Eine schwarze Masse durchzieht das Ganze gangartig in sehr dünnen Lagen.

Die Härte des Xanthosiderits ist 2,5. Er läfst sich schon zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben.

Seine Dichte konnte bei der porösen Beschaffenheit des Fossils auf die gewöhnliche Weise nicht bestimmt werden.

Die Farbe ist goldig-gelbbraun bis braunroth. Die gelbbraunen Varietäten haben Seidenglanz, die rothbraunen schwachen Fettglanz.

Bei Erwärmung färbt sich der Xanthosiderit unter Entwickelung von Wasserdämpfen dunkler; nach anhaltendem Glühen hat er die rothbraune Farbe des Eisenoxydes angenommen.

Vor dem Löthrohr verhält er sich wie Eisenoxydhydrat.

Beim Uebergiesen mit verdünnter Salzsäure tritt eine schwache nur durch das Gehör wahrnehmbare Gasentwicklung ein. Mit concentrirter Salzsäure entsteht eine braune Lösung, in welcher Flocken von gallertiger Kieselerde schwimmen. Diese Flocken behielten jedoch auch nach langer Digestion und nach sorgfältigem Auswaschen eine gelbe Farbe. Etwas Kieselerde war auch in die salzsaure Lösung mit übergegangen; nach dem Eindampfen zur Trockne, und Wiederauflösen des trocknen Rückstandes in Salzsäure blieb sie zurück.

Aus der salzsauren Lösung fällte Schwefelwasserstoff Flocken, die sich schon durch ihre Farbe von reinem Schwefel unterschieden; anfangs waren sie grauer, zuletzt röthlicher. Neben Schwefel enthielten sie Antimon und eine sehr geringe Spur von Blei oder Wismuth. Arsenik fehlte gänzlich. Auch enthält der Xanthosiderit keinen Schwefel, indem bei seiner Auflösung in Salpetersalzsäure weder Schwefelwasserstoff entwickelt, noch Schwefelsäure gebildet wird

Nach Entfernung des Antimons und Bleis oder Wismuths schlug Schwefelammonium aus der Lösung Schwefeleisen mit etwas Schwefelmangan und Thonerde nieder.

Die noch übrige Flüssigkeit enthielt noch kleine Mengen von Kalk- und Talkerde und kaum deutliche Spuren von Alkalien.

Die quantitative Untersuchung wurde mit der gelben (I.) und rothen (II.) Varietät für sich vorgenommen.

Eine Probe des gepulverten Fossils wurde anhaltend einem trocknen Luftstrom von 103—105° ausgesetzt.

I.	II.
$1^{gr},9230$ verloren	$2^{gr},042$ verloren
0 ,0735 = 3,8 Proc.	0 ,082 = 4,0 Proc. hygroskopisches Wasser.

Eine Probe des bei 103—105° getrockneten Pulvers wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen. Nachdem die Kieselerde auf übliche Weise abgeschieden war, wurde aus der Auflösung der Basen Thonerde, Eisenoxyd und der gröfste Theil des Manganoxyduls durch Ammoniak gefällt,

fällt, die Thonerde durch Digestion mit Kali, das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak getrennt. Um den Rest des Manganoxyduls aus der noch übrigen Flüssigkeit durch Schwefelammonium niederzuschlagen, müfste diese stark eingedampft werden. Kohlensäure, Kalk- und Talkerde, die Alkalien, Antimon und Blei oder Wismuth glaubte ich ihrer Geringfügigkeit und Unwesentlichkeit wegen unberücksichtigt lassen zu dürfen; sie betrugen jedoch, wie der Verlust zeigte, mehr, als ich erwartet hatte.

	I.		II.	
	1gr,434		1gr,652 gaben	
Kieselsäure	0 ,036 = 2,51	Proc.	0 ,083 = 5,02	Proc.
Eisenoxyd	1 ,075 = 74,96	»	1 ,239 = 75,00	»
Maganoxyd-oxydul	0 ,025 = 1,82[1])	»	0 ,021 = 1,33[1])	»
Thonerde	0 ,019 = 1,32	»	0 ,025 = 1,51	»

Eine zweite Probe des getrockneten Pulvers wurde zur Bestimmung des Hydratwassers geglüht:

I.	II.	
1gr,628	1gr,156	verloren
0 ,255 = 15,67 Proc.,	0 ,163 = 14,10 Proc.	Wasser.

Die Summe der ermittelten Bestandtheile beträgt
bei I. 96,28 Proc., also Verlust 3,72 Proc.
» II. 96,96 » » » 3,03 »

Dieser Verlust wird jedoch durch die nicht ermittelten Mengen von kohlensaurer Kalk- und Talkerde, Alkalien, Antimon und Blei oder Wismuth gedeckt.

Als wesentlich ist sicher das Eisenoxyd und Wasser anzusehen; selbst aber das Manganoxyd mag von eingesprengten Manganerzen, die ja unmittelbar daneben vorkommen, herrühren; Kieselsäure, Thonerde und Alkalien mit etwas Eisenoxyd, vielleicht auch ein wenig Wasser, gehören zusammen zur eingemengten Porphyrmasse; kohlensauren Kalk- und Talkerde mögen mit dem Wasser von Aufsen eingedrungen seyn; das spurweise Auftreten von Antimon, Blei und Wismuth erinnert an das Vorkommen dieser Metalle

1) Auf Manganoxyd berechnet.

in den Zechsteinen. Bei der Berechnung wird man sich darnach, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, auf Eisenoxyd und Wasser beschränken dürfen. Es verhält sich aber der Sauerstoffgehalt des Wassers zum Sauerstoffgehalte des Eisenoxydes

bei I. bei II.
wie 100 : 161, wie 100 : 179.

Jedenfalls mufs das Verhältnifs bei I. mafsgebend seyn; denn schon der schwache Glanz der rothen Varietäten deutet auf eine Metamorphose, die hier in einem Verluste von Wasser besteht, hin. Nimmt man bei I. das hygroskopische Wasser noch mit hinzu, so wird das Verhältnifs:

100 : 140.

Nun kann einestheils aus einem so wasserreichen Hydrat schon bei 105° etwas Hydratwasser mit entwichen seyn, anderentheils aber war es schwierig die gelbe Varietät rein zu erhalten; das mittlere Verhältnifs

100 : 150

wird deshalb der Wahrheit am meisten entsprechen. Die Formel für dieses neue Eisenoxydhydrat ist also:

$$Fe_2 O_3 + 2HO$$

entsprechend der von Gmelin[1]) für das durch Ammoniak aus Eisenchloridlösung gefällte und bei 100° getrocknete Eisenoxydhydrat aufgestellten.

Die rothen Varietäten sind Uebergänge aus Xanthosiderit in gewöhnlichen Brauneisenstein.

2. Titaneisen von Miask.

Obgleich das Titaneisen von Miask, der sogenannte Ilmenit, bereits von Mosander[2]) mit der diesem Analytiker eigenthümlichen Ausführlichkeit und Zuverlässigkeit untersucht ist, so wurde ich doch durch einen besonderen Umstand veranlafst, noch eine Untersuchung dieses Vorkommens zu unternehmen.

1) Handbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. 3, S. 187.

2) Diese Ann. Bd. XIX., S. 211.

Das Grofsherzogliche mineralogische Museum zu Jena erhielt nämlich als Geschenk des Hrn. General Tscheffkin einen Ilmenitkrystall von ungewöhnlicher Gröfse; dessen Dichte — 4,85 bis 4,89 — sich beträchtlich höher herausstellte, als die bereits von G. Rose untersuchten Ilmenite — 4,766 bis 4,808 [1]).

Der Krystall ist dicktafelförmig, 150^{mm} breit und 95^{mm} dick. Die vorkommenden Krystallflächen gehören zu $0R$, R und $-\frac{1}{2}R$; sie sind jedoch so wenig eben, dafs eine Messung der Winkel nicht mit gehöriger Genauigkeit vorgenommen werden konnte. Titaneisen ist mit Feldspath und Glimmer verwachsen. Die Oberfläche ist in Folge der Verwitterung dunkelbraun, matt, an einzelnen Stellen in Eisenocker verwandelt. Eisenockermassen ziehen sich auch ins Innere. Die weiteren Charaktere sind kürzlich folgende:

Spaltbarkeit basisch, aber nicht sehr vollkommen.
Bruch uneben.
Härte = 6.
Dichte = 4,85 — 4,89.
Farbe eisenschwarz ins violette.
Strich schwarz.
Glanz halbmetallisch.
Undurchsichtig.
Sehr schwach magnetisch.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle wird dieses Titaneisen in der Oxydationsflamme matt, in der Reductionsflamme runden sich die scharfen Kanten eben bemerklich ab. Mit Borax giebt es am Platindraht im Oxydationsfeuer eine Perle, welche heifs gelb ist, unter dem Erkalten graulich, zuletzt farblos wird; im Reductionsfeuer eine Perle heifs von gelbbrauner Farbe, kalt farblos. Die Phosphorsalzperle ist im Oxydationsfeuer behandelt heifs gelb, beim Erkalten graulich, zuletzt fast farblos; im Reductionsfeuer ist sie heifs rothgelb, beim Erkalten braungelb ins Violette.

1) S. diese Annalen Bd. 62, S. 129.

Die Analyse wurde nach der bekannten Rose'schen Methode [1]) ausgeführt. $1^{gr},667$ des fein gepulverten Titaneisens hinterliefsen bei der Auflösung in concentrirter, mäfsig erwärmter Salzsäure $0^{gr},302 = 18,1$ Proc. völlig reiner Titansäure. Beiläufig will ich hier erwähnen, dafs ein anderer, mit einer von demselben Ende des Krystalls losgeschlagenen Probe ausgeführter Versuch nur 6,7 Proc. dieser Ausscheidung gab; Concentration der Säure, Dauer und Temperatur der Digestion haben auf den Betrag derselben einen grofsen Einflufs. Aus der Lösung wurden $0^{gr},225$ Titansäure, $1^{gr},178$ Eisenoxyd und $0^{gr},013$ Manganoxydul erhalten. Diese zweite Portion Titansäure war von der etwa aus der Weinsteinsäure herrührenden Kalkerde, und von einer geringen Menge Eisenoxyd, — $0^{gr},034$ — welche sich beim Auswaschen des Schwefelammoniumniederschlags wieder gelöst hatte, durch Schmelzen in saurem schwefelsaurem Kali, Auflösen der geschmolzenen Masse in vielem Wasser und anhaltendes Sieden der Lösung rein erhalten worden.

Im Ganzen ergab die Analyse $0^{gr},527$ Titansäure, entsprechend

	$0^{gr},475$ =	28,5	Proc.	Titanoxyd
	0 ,178 =	70,7	»	Eisenoxyd
	0 ,013 =	0,7	»	Manganoxyd
	$1^{gr},666$	99,9		
folglich	0 ,001	0,1	Verlust.	

Das untersuchte Titaneisen hat einen weit geringeren Titanoxydgehalt, als die von Mosander untersuchten Vorkommnisse desselben Fundortes, bei welchen er 42 Proc. betrug; es stellt sich hinsichtlich seines Gehaltes an Titanoxyd zwischen dasjenige von Egersund mit 35 bis 38 Proc. und von Arendal mit 21,8 Proc. Titanoxyd.

Die Analyse berechtigt zu der Behauptung, dafs die Bestandtheile der Ilmenite in ähnlicher Weise schwanken, wie diejenigen der Titaneisen verschiedener Fundorte. Der

1) S. H. Rose's Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie, Bd. II. S. 320.

Name Ilmenit verliert darnach seine frühere Bedeutung; er bezeichnet nur noch den Fundort, nicht mehr ein Titaneisen von bestimmter Zusammensetzung.

Dem von H. Rose aufgestellten Gesetz über die Gleichheit des Atomvolums der verschiedenen Titaneisenvarietäten und des Eisenglanzes [1]) ordnen sich die Resultate dieser Analyse so gut unter, wie die Anderer.

3. Olivin aus dem Meteoreisen von Atakama.

Obgleich das Meteoreisen von Atakama in den Sammlungen ziemlich verbreitet ist, so hat man doch bisher eine Analyse weder der Eisenmasse selbst noch des darin eingeschlossenen Silicates bekannt gemacht. Ich war in den Stand gesetzt, wenigstens in der letzten Beziehung eine Lücke auszufüllen.

Das Silicat, die Höhlenräume im Eisen erfüllend, befindet sich in einem mechanisch sehr aufgelockerten Zustande. Die zur Untersuchung verwandte Probe war gröfstentheils zu einem groben Pulver zerfallen, und liefs sich durch gelinden Druck vollständig in ein solches verwandeln. Dieses Pulver war bis auf eingemengte dunkelbraune Körnchen hellgelb, schimmernd. Unter dem Mikroskope erschienen die Körnchen desselben als ziemlich unregelmäfsige Parallelepipede, eher Bruchstücken als Spaltungstücken vergleichbar; die meisten waren durchsichtig, glänzend, farblos bis gelb und braun, wenige braun und undurchsichtig. Im Achatmörser liefsen sie sich leicht zu einem unfühlbaren, graugelben Pulver zerreiben.

Vor dem Löthrohr auf der Kohle war das Silicat unschmelzbar, im Oxydationsfeuer wurde es dunkel braunroth, im Reductionsfeuer schwärzlich. Am Platindraht mit Borax zusammengeschmolzen löste es sich langsam auf; die Perle war im Oxydationsfeuer dunkelgelb, im Reductionsfeuer bouteillengrün. In Phosphorsalz löste es sich unter Zurücklassung eines Kieselskelets auf, die Perle war im Oxydationsfeuer heifs roth, unter der Abkühlung grau, kalt

1) S. diese Annalen Bd. 62, S. 119.

farblos; im Reductionsfeuer verschwanden die Farben fast ganz.

Das unter einem trocknen Luftstrom von 105° getrocknete Silicatpulver auf einer Unterlage von Platinblech in einer Glasröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr erhitzt, gab sogleich etwas Wasser ab, wurde beim Glühen dunkelgrau und sinterte etwas zusammen. Nach längerem Glühen bildete sich am obern kälteren Theile der Röhre in allerdings sehr geringer Menge ein weifser Beschlag, der sich leicht verflüchtigen liefs; zugleich war an der Oeffnung des Chlorcalciumrohrs Knoblauchgeruch deutlich bemerkbar. Dieses Vorkommen von arseniger Säure hat schon Rammler [1]) beobachtet. Nach mehr als vierstündigem, starkem Glühen condensirte sich im vorderen Theil der Röhre kein Wasser mehr; das Silicatpulver hatte eine rothbraune Farbe angenommen.

Gewicht des Silicatpulvers vor dem Glühen	1,016
» » » nach » »	1,015
Gewicht der Chlorcalciumröhre vor d. Glühen	20,037
» » » nach »	20,043
Durch das Glühen entwickeltes Wasser	0,006

Das geglühte Pulver, — $0^{gr},994$ davon wurden zur Untersuchung verwendet — wurde durch Schwefelsäure ziemlich vollständig aufgeschlossen; es ballte sich sogleich in dieser Säure zusammen, ohne jedoch wahrhaft zu gelatiniren. Aber selbst, nachdem die Digestion eine Woche gedauert hatte, waren noch einige braune Krümchen unerweicht. Das Ganze wurde hierauf bis zur Trockne eingedampft, der trockne Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, mit Wasser übergossen und filtrirt.

Die saure Lösung enthielt kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und Digestion mit Salpetersäure fällte Ammoniak Eisen und etwas Mangan, welche durch bernsteinsaures Ammoniak von einander getrennt wurden. Die Menge des erhaltenen Eisenoxydes betrug $0^{gr},164$, die des Manganoxyduls

1) S. diese Annalen Bd. 49, S. 391.

$0^{gr},018$. Nach Entfernung des Eisens erzeugte Schwefelammonium in der Flüssigkeit eine braune Färbung und nach längerer Zeit braune Flocken. Ihre Menge war jedoch so gering, daſs kaum eine Löthrohrprobe damit angestellt werden konnte. Mit Borax am Platindraht zusammengeschmolzen gaben sie eine braunlich violette Perle, die im Reductionsfeuer violett wurde, entsprechend Mangan mit Spuren von Nickel. Kalkerde enthielt die Flüssigkeit nicht. Sie wurde vorsichtig eingedampft, — dabei war jedoch ein Verlust durch Verspritzen nicht ganz zu vermeiden — geglüht und gewogen. Der Glührückstand wog $1^{gr},272$. Er löste sich in Wasser leicht; die Lösung reagirte neutral. Nach dem Fällen mit essigsaurer Baryterde, Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit und Glühen des trocknen Rückstandes wurde eine in Wasser völlig unlösliche Masse erhalten. Neben der Talkerde waren also keine Alkalien vorhanden, und die Menge der Talkerde betrug $0^{gr},425$.

Der bei Behandlung des geglühten Silicatpulvers mit Schwefelsäure gebliebene Rückstand wurde durch kohlensaures Natron vollständig aufgeschlossen; er gab $0^{gr},367$ Kieselerde, $0^{gr},007$ Eisenoxyd und $0^{gr},011$ phosphorsaure Talkerde, entsprechend $0^{gr},004$ Talkerde.

Das geglühte Silicat hat also die folgende Zusammensetzung:

	in $0^{gr},994$.	in 100 Theilen.
Kieselerde	0,367	36,92
Talkerde	0,429	43,16
Eisenoxyd	0,171	17,21
Manganoxydoxydul	0,018	1,81
	0,985	99,10
Verlust	0,009	0,90.

Im ungeglühten Silicat war aber das Eisen und Mangan noch theilweise im unverwitterten, als vicarirender Bestandtheil für Talkerde, ganz im Zustande des Oxyduls enthalten. Berechnet man darnach das Verhältniſs des Sauerstoffgehaltes von Säure und Base, so erhält man folgendes:

$0^{gr},171$	Eisenoxyd	entsprechen	$0^{gr},154$	Eisenoxydul
0 ,018	Manganoxydoxydul		0 ,017.	»
$0^{gr},429$	Talkerde	enthalten	$0^{gr},171$	Sauerstoff.
0 ,154	Eisenoxydul	»	0 ,034	»
0 ,017	Manganoxydul	»	0 ,004	»
0 ,367	Kieselerde	»	0 ,194	»

Also:

Sauerstoffgehalt der Basen $0^{gr},209$
» » Säure 0 ,194.

Berücksichtigt man nun, dafs ein kleiner Theil des Eisens dem Silicatpulver in braunen Körnchen als Eisenoxydhydrat, dem auch der geringe Wassergehalt angehört, beigemengt ist, so darf der Sauerstoffgehalt von Basen und Säuren einander gleichgesetzt werden. Das Silicat ist darnach ein wahrer Olivin.

$$3\left\{\begin{matrix} MgO \\ FeO \\ MnO \end{matrix}\right\} + SiO_3$$

oder, wenn man will

$$5\left[3MgO + SiO_3\right] + \left[3\,\begin{matrix} FeO \\ MnO \end{matrix} + SiO_3.\right]$$

Das Eisenoxydhydrat ist als Verwitterungsproduct des Meteoreisens anzusehen, als beigemengter Eisenrost. Das Auftreten des Arseniks möchte ich so lange auf denselben Ursprung zurückführen, bis nachgewiesen ist, dafs das Meteoreisen von Atakama arsenikfrei ist.

X. *Ueber den Oenanthäther und die Oenanthsäure;* *von W. Delffs.*

Schon seit längerer Zeit mit dem Studium der meſsbaren Eigenschaften der zusammengesetzten Aetherarten beschäftigt, erhielt ich vor Kurzem Gelegenheit [1]), meine Untersuchungen auf ein seltneres Glied dieser Gruppe, auf den *Oenanthäther,* auszudehnen. Diese Verbindung ist bekanntlich zuerst im Jahre 1836 von Liebig und Pelouze [2]) untersucht worden, welcher Arbeit bald darauf eine zweite von Mulder [3]) folgte.

Die beiden erstgenannten Chemiker schreiben dem Oenanthäther die Formel $C^{18}H^{18}O^{3} = C^{4}H^{5}O + C^{14}H^{13}O^{2}$ zu, und stützen sich bei der Berechnung ihrer Analysen vorzugsweise auf eine Bestimmung der Dampfdichte dieses Aethers. Sie fanden nämlich das specifische Gewicht des Dampfes = 10,508, womit die Berechnung, unter der Voraussetzung, daſs die Bestandtheile der obigen Formel auf *zwei* Volumina condensirt seyen, sehr nahe übereinstimmt.

Da indessen nach den heutigen Erfahrungen die organischen Verbindungen überhaupt, und die zusammengesetzten Aetherarten insbesondere, nicht auf zwei, sondern auf vier Volumina condensirt zu seyn pflegen, so ist diese Anomalie geeignet, einige Zweifel an der Richtigkeit jener Bestimmung zu erregen, und zwar um so mehr, als das specifische Gewicht des Dampfes bei einem Körper rein organischen Ursprungs selten eine so ungewöhnliche Höhe, wie obige Zahl ausdrückt, erreicht. Man kann fast nicht die Vermuthung unterdrücken, daſs sich bei dieser Bestim-

1) Das Rohmaterial zu dieser Untersuchung verdanke ich der Güte des Hrn. Bernh. Leist in Kreuznach, durch Vermittelung meines Assistenten Hrn. Mayer.

2) Pogg. Ann. XLI., 571; auch Ann. der Pharm. XIX. 241, und *Ann. de chim. et de phys. LXIII.*, 113.

3) Pogg. Ann. XLI., 582.

mung ein Rechnungsfehler eingeschlichen habe. Es ist daher zu bedauern, dafs die Versuchsdata von Liebig und Pelouze unvollständig mitgetheilt worden sind, — indem die Angabe des Volumens des Ballons, in welchem die Bestimmung der Dampfdichte geschah, an allen drei unten angegebenen Orten ausgelassen ist — und dafs mithin eine Controle der Berechnung nicht vorgenommen werden kann.

Die ausgesprochenen Zweifel werden ferner vermehrt durch die ungewöhnlichen Sättigungsverhältnisse, welche das Blei- und Silbersalz der Oenanthsäure zeigen, wenn man die aus der Analyse des Aethers abgeleitete Formel $C^{14}H^{13}O^{2}$ als richtigen Ausdruck der wasserfreien Säure betrachten will; denn man wäre genöthigt anzunehmen, dafs die genannten Salze auf zwei Aequivalente Basis drei Aequivalente Säure enthalten müfsten. Ueberdiefs ist kaum im Bereich der ganzen organischen Chemie überhaupt, am wenigsten aber in der Gruppe der Fettsäuren, wohin die Oenanthsäure entschieden gehört, eine Säure mit *zwei* Aequivalenten Sauerstoff nachgewiesen.

Endlich kann ich nicht unerwähnt lassen, dafs die seit einigen Jahren besprochenen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung flüchtiger organischer Verbindungen und ihren Siedepunkten darauf hinweisen, dafs der Oenanthäther einen anderen Ausdruck seiner Zusammensetzung, als Liebig und Pelouze aufgestellt haben, besitzen müsse.

In den angeführten Betrachtungen lag eine hinreichende Veranlassung zu einer Revision des Oenanthäthers und der in demselben enthaltenen Säure. Die nachfolgenden Zeilen enthalten den Versuch, die wahre Constitution beider festzustellen.

1. Oenanthäther.

Der mir zur Verfügung gestellte Aether war, einer mündlichen Mittheilung zufolge, bereits mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt worden. Er besafs indessen noch eine gelbliche Farbe und eine schwach saure Reaction. Da mir eine ziemlich beträchtliche Menge zu

Gebote stand, so unterwarf ich denselben zur ersten Reinigung der fractionirten Destillation. Der erste Anfang des Siedens trat ein, als das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer auf 240° stand. Die Temperatur stieg darauf ziemlich rasch bis auf 246°, und fing hier an stationär zu werden. Die Vorlage wurde daher gewechselt, und die geringe Menge des bis dahin Uebergegangenen, welches Weingeist und Fuselöl enthalten konnte, beseitigt. Die Destillation konnte alsdann fast zwei Stunden lang fortgesetzt werden, ohne dafs das Thermometer sich über 250° erhob, und das innerhalb dieses Intervalls übergegangene Destillat, welches fast den vierten Theil des rohen Aethers ausmachte, wurde allein zu den nachfolgenden Versuchen benutzt. Es war vollkommen farblos, zeigte aber noch eine schwach saure Reaction. Zur ferneren Reinigung wurde der Aether daher mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Als der auf diesem Wege gewonnene Aether zu einer Siedepunktsbestimmung benutzt wurde, bekam er wiederum einen Stich ins Gelbliche, und zeigte während des Siedens eine Erscheinung, welche ich bei meinen ziemlich zahlreiren Versuchen ähnlicher Art nie bei anderen Flüssigkeiten beobachtet habe. Während des Siedens nämlich, (das in einem langhalsigen Kolben über der freien Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, theils mit, theils ohne Platindraht, vorgenommen wurde); brachen von Zeit zu Zeit mit knisterndem Geräusch, wie wenn das Glas Risse bekäme, Dampfbläschen aus der Flüssigkeit hervor, welche jedesmal die Bildung einer Wolke von Nebelbläschen zur Folge hatten. Auffallenderweise zeigte sich von dieser Erscheinung keine Spur, wenn der Aether nicht über freiem Feuer, sondern im Sandbade erhitzt wurde. Von dem bekannten Aufstofsen mancher Flüssigkeiten unterschied sich der beschriebene Vorgang durch den Umstand, dafs sich während des Hervorbrechens der Dampfbläschen kaum eine Störung in dem ruhigen Gang des Sie-

dens der Flüssigkeit wahrnehmen liefs. Nachdem der Aether einer nochmaligen Rectification, wobei wiederum ein gelblicher Rückstand blieb, unterworfen worden war, zeigte sich die besprochene Erscheinung nur noch in einem sehr verringerten Grade, als eine neue Siedepunktsbestimmung vorgenommen wurde. Diese letztere wich indessen von der ersteren kaum um einen halben Grad ab.

Der durch diese wiederholten Operationen gereinigte Aether besafs nun folgende Eigenschaften.

Farblose Flüssigkeit von angenehmen Weingeruch und anfangs ziemlich unbedeutendem, hinterher im Schlunde kratzenden Geschmack. Spec. Gew. = 0,8725 bei 15°,5 C. verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur. Brechungsexponent = 1,4144 bei 13°,5. Siedepunkt sehr constant bei 224° unter einem Druck von 27″ 8‴,1 und einer Temperatur des Quecksilbers von 14°.

Vergleicht man diesen Siedepunkt mit der oben angegebenen Temperatur, bei welchen der Aether während der fractionirten Destillation überging, so stellt sich eine Differenz von 22 bis 26 Graden heraus. Diese Differenz mag zum Theil davon herrühren, dafs zwei verschiedene Thermometer zu diesen Bestimmungen dienten, indem bei der fractionirten Destillation ein gewöhnliches, nicht controlirtes Instrument benutzt war, während die eigentliche Siedepunktsbestimmung mit einem genau calibrirten und in seinem Gang vielfach mit anderen ausgezeichneten Instrumenten verglichenen Thermometer ausgeführt wurde. Auch mufste die erste Temperatur zu hoch ausfallen, weil das Gefäfs des Thermometers in die siedende Flüssigkeit tauchte. Bei der zweiten Bestimmung dagegen befand sich sowohl das Gefäfs, als auch die Scale des Thermometers ganz in den Dampf des siedenden Aethers. Der Hauptgrund der hervorgehobenen Temperaturdifferenz liegt aber jedenfalls darin, dafs jede Temperatur-Bestimmung, bei welcher sich die siedende Flüssigkeit im Sandbade befindet, wegen dabei stattfindender Wärmestrahlung zu hoch ausfällt. Dieser Fehler wird besonders dann fühlbar, wenn das Gefäfs

des Thermometers ganz oder zum Theil aus der Flüssigkeit hervorragt, welches letztere bei fractionirten Destillationen von seltneren Flüssigkeiten, und bei Anwendung von Thermometern mit cylindrischem Gefäfs kaum zu vermeiden ist. Erhitzt man dagegen die Flüssigkeit in einem langhalsigen Glaskolben über freiem Lampenfeuer, so erhält man vollkommen zuverlässige Resultate, wenn das ganze Thermometer sich in Dampf befindet, und man dafür Sorge trägt, dafs der Querschnitt der Flüssigkeit gröfser ist, als der Querschnitt der Flamme. Von der Richtigkeit des Gesagten habe ich mich durch zahlreiche Versuche, welche ich theils allein, theils in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Schröder in Mannheim angestellt habe, und die bei einer anderen Gelegenheit mitgetheilt werden sollen, überzeugt.

Die Elementaranalyse des Oenanthäthers, welche mit Kupferoxyd ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:
I. 0,346 Grm. gaben 0,896 Kohlensäure und 0,367 Wasser.
II. 0,403 Grm. gaben 1,042 Kohlensäure und 0,431 Wasser.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung in 100 Theilen:

				Gefunden.		Berechnet.
				I.	II.	
22	Aeq.	Kohlenstoff	132	70,6	70,5	70,97
22	»	Wasserstoff	22	11,8	11,8	11,83
4	»	Sauerstoff	32	17,6	17,7	17,20
			186.	100.	100.	100.

Diese Analyse stimmt mit denen von Liebig und Pelouze, wenn die von letzteren gefundenen Resultate nach $C=6$, $H=1$, $O=8$ umgerechnet werden, nahe genug überein. Die Gründe für die Berechnung der Formel werden sich weiter unten ergeben.

Zunächst wurde zur Controle des Mischungsgewichts eine Bestimmung der Dampfdichte im Oelbade vorgenommen. Die Beobachtung ergab:

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	= 23,795 Grm.
Barometerstand	= 27″ 10‴,8
Temperatur	= 13° C.
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	= 24,531 Grm.
Barometerstand	= 27″ 11‴,2
Temperatur des Oelbades	= 270°
Volumen des Ballons	= 215 C. C.
Volumen der zurückgebliebenen Luft .	= 0.

Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht des Oenanthätherdampfs zu 7,042. Dagegen verlangt die Formel $C^{22}H^{22}O^{4}$

22	Vol.	Kohlenstoff	= 18,3084
44	»	Wasserstoff	= 3,0514
4	»	Sauerstoff	= 4,4384
			25,7982

Berechnetes spec. Gew. $= \frac{25,7982}{4} = 6,449.$

Der Unterschied zwischen dem Versuch und der Berechnung ist zwar gröfser, als wünschenswerth ist; wenn man aber berücksichtigt, dafs der Versuch immer eine zu grofse Zahl liefert, so lange die Bestimmung der Dampfdichte nicht bei einer Temperatur geschieht, welche hinlänglich weit von dem Siedpunkt der Substanz entfernt ist, so fällt die Differenz jedenfalls weniger erheblich aus, als sie beim ersten Anblick erscheint. Will man bei Versuchen dieser Art sicher gehen, so mufs die Temperatur, bei welcher der Ballon zugeschmolzen wird, in runder Zahl um 100° höher steigen, als der Siedepunkt der Flüssigkeit Da nun der Oenanthäther erst bei 224° siedet, so hätte die Temperatur des Oelbades bis auf 324° gesteigert werden müssen. Abgesehen davon, dafs diese Temperatur schwerlich im Oelbade, ohne dafs man sich der Gefahr der Entzündung des Oeles ausgesetzt hätte, zu erreichen gewesen wäre, erscheint es immer gewagt, organische Verbindungen einer so hohen Temperatur auszusetzen. In dem vorliegenden Fall fand ich mich um so weniger aufgefordert, eine zweite Bestimmung der Dampfdichte bei höherer Temperatur vorzunehmen, als der nach dem Er-

kalten des Ballons verdichtete Aether schon bei der angewandten Temperatur eine schwach gelbliche Färbung angenommen hatte. Dieser letztere Umstand wird zur Ausgleichung der in Rede stehenden Differenz beitragen.

Wenn übrigens die Bestimmung der Dampfdichte noch Zweifel in Bezug auf die Richtigkeit des abgeleiteten Mischungsgewichts übrig läfst, so glaube ich dieselben durch die nachfolgenden an der Oenanthsäure gemachten Beobachtungen beseitigen zu können.

2. Oenanthsäure.

Der Oenanthäther zersetzt sich beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge mit grofser Leichtigkeit. Uebersättigt man die erhaltene Auflösung in gelinder Wärme mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich die Säure an der Oberfläche in Form eines schwach gelblichen Oels ab, welches beim Erkalten nach einiger Zeit zu einer blendend weifsen Masse erstarrt. In diesem Zustand zeigt die Oenanthsäure kaum Spuren eines krystallinischen Gefüges, wenn man nicht die kleinen warzenförmigen Hervorragungen, welche besonders an der unteren, der Flüssigkeit zugekehrten Fläche hervortreten, dafür gelten lassen will. Sie löst sich schon in der Kälte sehr leicht in Alkohol und fast in jedem Verhältnifs in Aether. Aus der ersteren Auflösung scheidet sie sich beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols als eine krümlich-krystallinische Masse ab. Nach der ersten Behandlung mit Kali war die Oenanthsäure mit einem schwachen Geruch nach Oenanthäther behaftet; im reinen Zustand ist sie vollkommen geruch- und geschmacklos. Sie schmilzt schon in Berührung mit der Hand. Eine genauere Bestimmung des Schmelzpunktes ist aus dem Grunde mit Schwierigkeiten verbunden, weil die Oenanthsäure vor dem eigentlichen Schmelzen in einen butterartigen Zustand übergeht. Jedenfalls liegt ihr Schmelzpunkt unterhalb 25°.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Diese Lösung trocknet, selbst beim freiwilligen Verdunsten, zu einer schmierigen Seife ein, welche sich nicht mehr klar in Was-

ser löst. Die möglichst neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen käseartigen Niederschlag, welcher sich auch in kochendem Wasser nicht erheblich löste. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in einem dunklen Zimmer zuerst auf einem kleinen Lampen-Wasserbade in einer offenen Porcellanschale getrocknet, und behielt dabei seine weifse Farbe bei. Nachdem derselbe aber längere Zeit in einem ringsum geschlossenen Wasserbade erhitzt worden war, hatte er eine lichte strohgelbe Färbung und zugleich ein sehr staubige Beschaffenheit angenommen.

Zu den nachfolgenden Silberbestimmungen diente beim ersten Versuch das weifse, bei den beiden andern das gelbe Silbersalz.

I.	0,625	Silbersalz	hinterliefsen	0,247	oder	39,5	Proc.	metallisches Silber.
II.	0,500	»	»	0,202	»	40,4	»	» »
III.	0,507	»	»	0,205	»	40,5	»	» »

Das weifse Silbersalz enthielt wahrscheinlich noch etwas mechanisch beigemengtes Wasser; auch geschah das Erhitzen beim ersten Versuch weniger vorsichtig, als bei den beiden nachfolgenden, indem ich erst durch den ersten Versuch darauf aufmerksam gemacht wurde, dafs, um bei der erwähnten staubigen Beschaffenheit des Salzes einem Verlust vorzubeugen, die Hitze ungewöhnlich langsam gesteigert werden mufste. Ich glaube daher den ersten Versuch bei der Berechnung unberücksichtigt lassen zu dürfen. Das Mischungsgewicht der wasserfreien Säure beträgt nach diesen Versuchen 150 bis 151.

Da die fetten Säuren zu den schwer verbrennlichen Substanzen gehören und die schmierige Beschaffenheit der Oenanthsäure eine genaue Mengung mit der oxydirenden Substanz erschwert hätte, so zog ich die Verbrennung des Silbersalzes der Verbrennung der isolirten Säure vor.

Das Resultat der mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführten Verbrennung war: 0,531 Silbersalz gaben 0,799 Kohlensäure und 0,311 Wasser.

Hiernach stellt sich folgender Vergleich zwischen der ge-

gefundenen und der nach der Formel $AgO + C^{18}H^{17}O^{3}$ berechneten Zusammensetzung heraus:

				Gefunden.	Berechnet.
18	Aeq.	Kohlenstoff	108	41,0	40,75
17	»	Wasserstoff	17	6,5	6,42
4	»	Sauerstoff	32	12,0	12,08
1	»	Silber	108	40,5	40,75
			265.	100.	100.

Von einer Wiederholung dieser Analyse glaubte ich um so eher Umgang nehmen zu dürfen, als die Analyse des Oenanthsäurehydrats von Liebig und Pelouze hinlänglich genau mit der Formel $HO + C^{18}H^{17}O^{3}$ übereinstimmt, wenn man die gefundenen Resultate nach den neueren Mischungsgewichten umrechnet, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

				Berechnet.	Liebig und Pelouze.
18	Aeq.	Kohlenstoff	108	68,35	68,63
18	»	Wasserstoff	18	11,40	11,61
4	»	Sauerstoff	32	20,25	19,76
			158.	100.	100.

Zieht man von dem Mischungsgewicht des Oenanthsäurehydrats nach Analogie der übrigen Fettsäure 1 Aeq. Wasser ab, so erhält man die Zahl 140, welche sehr nahe mit dem, aus den eben mitgetheilten Silberbestimmungen abgeleiteten Mischungsgewicht übereinstimmt.

Aus den gefundenen Resultaten geht hervor, daſs die Oenanthsäure ihrer Zusammensetzung nach vollkommen mit der von Redtenbacher und Pleſs [1]) analysirten Pelargonsäure übereinstimmt. Auch die Eigenschaften dieser Säure stimmen, so weit solche von Redtenbacher angegeben sind, vollkommen überein. Da Redtenbacher auſser dem Silbersalz auch das Barytsalz der Pelargonsäure untersucht hat, und letzteres für die Controle des Mischungs-

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LIX., 52.

gewichts der Säure besonders geignet ist [1]), so beschlofs ich, den mir noch zu Gebote stehenden Rest an Substanz zur Darstellung dieses Salzes zu verwenden.

Zu diesem Ende wurde Barytwasser in einem solchen Verhältnifs mit der freien Säure gekocht, dafs ein kleiner Ueberschufs von der letzteren vorhanden war, welcher nach dem Erkalten der Flüssigkeit von der Oberfläche abgehoben wurde. Da der oenanthsaure Baryt von der ersten Krystallisation mit etwas kohlensaurem Baryt verunreinigt war, in dem derselbe mit Salzsäure übergossen ein geringes Aufbrausen zeigt, so wurde er nochmals in kochendem Wasser gelöst und siedend heifs filtrirt. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich der oenanthsaure Baryt in kleinen blättrigen Krystallen abgesetzt. Redtenbacher vergleicht den von ihm dargestellten pelargonsauren Baryt mit Cholesterinkrystallen. Ein solcher Vergleich pafst auf die von mir beobachtete Form nur in so fern, als die Krystalle fettglänzend und talkartig anzufühlen waren, während von der Art und Weise, wie sich das Cholesterin aus der heifsen weingeistigen Auflösung in breiten, meistens parallel übereinander gelagerten Blättern absetzt, nichts wahrgenommen werden konnte. Ich halte indefs diese Abweichung in der Form für wenig erheblich, indem ich bei einer anderen Gelegenheit am buttersauren Baryt Krystalle von sehr verschiedenem Habitus, welche gleichwohl alle, in Uebereinstimmung mit Lerch's Angabe [2]), wasserfrei waren, beobachtet habe. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten und dabei keine Spuren von Verwitterung zeigenden, oenanthsauren Baryts stimmte vollkommen mit der des pelargonsauren Baryts überein; denn

1) Die Verwandlung der organischen Barytsalze in kohlensauren Baryt durch blofses Glühen in einem flachen Platinschälchen bietet ein ebenso bequemes, wie sicheres Mittel dar, um das Mischungsgewicht einer organischen Säure festzustellen. Die Genauigkeit dieser Methode geht aus folgendem Beispiel hervor: 1000 Th. buttersaurer Baryt hinterliefsen 632 bis 634 Th. kohlensauren, oder 49,03 bis 49,17 Proc. reinen Baryt. Die Theorie verlangt 49,01 Proc.

2) Ann. der Chem. u. Pharm. XLIX., 216.

I. 0,603 Grm. oenanthansaurer Baryt hinterliefs 0,263 kohlensauren Baryt.
II. 0,549 » » » » 0,240 » »

In 100 Theilen sind demnach enthalten:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Baryt	33,78	33,84	33,89
Oenanthsäure	66,22	66,16	66,11
	100.	100.	100.

Nach den mitgetheilten Resultaten leidet es wohl keinen Zweifel, dafs die Oenanthsäure und Pelargonsäure identisch sind, und beide durch die Formel $C^{18}H^{17}O^{3}+HO$ bezeichnet werden müssen.

Schliefslich mufs ich jedoch erwähnen, dafs durch die vorstehenden Mittheilungen noch ein Punkt in der Arbeit von Liebig und Pelouze unerledigt geblieben ist, und zwar in Betreff der Veränderung, welche die freie Säure bei der Destillation erleiden soll. Mangel an Material hinderte mich, diesen Versuch zu wiederholen.

Die bei höherer Temperatur übergegangenen Portionen des rohen Oenanthäthers scheinen eine Säure mit gröfserem Mischungsgewicht (Caprinsäure?) zu enthalten; allein der Beginn der Winter-Vorlesungen nöthigt mich, diese Untersuchung einstweilen abzubrechen.

Heidelberg, den 26. October 1851.

XI. *Ueber das Verhalten einiger Krystalle gegen polarisirtes Licht; von Sr. Durchl. dem Fürsten zu Salm-Horstmar.*

Es ist bisher angenommen worden, dafs der Bergkrystall der einzige natürliche feste Körper sey, der das Licht kreisförmig polarisirt. Der Beryll scheint diese Eigenschaft aber auch zu besitzen, wie aus folgender Beobachtung zu

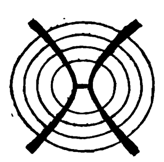
folgen scheint. Eine rechtwinklich zur Axe geschnittene Beryllplatte von 0,12 Zoll zeigte mir zwischen der Turmalinzange das Ringsystem ganz ähnlich wie eine Quarzplatte — nämlich nur mit einem *matten* schwarzen Kreuz *im mittelsten* Ring; von einer Verlängerung dieses Kreuzes in die übrigen Ringe war keine Spur zu sehen. Drehte man aber die Platte nur wenig, so erschienen im mittelsten Ring zwei matte schwarze Büschel wie Halbmonde, nämlich so , ganz ähnlich, wie bei manchem einaxigen Glimmer. Zwischen zwei Nicols verschwand das Kreuz gänzlich und der innere Raum des mittelsten Rings hatte eine Farbe wie beim Quarz, ohne Kreuz. Als ich ferner diese Beryllplatte auf eine *links* drehende Bergkrystallplatte legte, erschien das Ringsystem ganz ähnlich so, wie wenn man eine rechts drehende Platte auf eine links drehende legt.

Die Beryllplatte mit einer rechtwinklich zur Axe geschnittenen Doppelspathplatte verbunden, zeigte in der Turmalinzange, in einer gewissen Lage das vollständige schwarze Kreuz des Kalkspaths; bei einer geringen Drehung der Kalkspathplatte aber erschienen die beiden Balken des Kreuzes nicht mehr vollständig in allen Ringen, bald fehlten an jedem Balken eine Hälfte, und bei noch mehr Drehung der Kalspathplatte erschien nur noch im mittelsten Ring ein mehr X förmiges Kreuz; zugleich erschien der mittelste Ring nun nicht mehr geschlossen, sondern offen wie der Anfang einer Spirale, nämlich so

Mit einer rechtwinklich zur Mittellinie geschnittenen Arragonitplatte vereinigt, zeigte diese Beryllplatte den einen schwarzen Büschel in einem Ringsystem des Arragonits noch deutlich.

Der schwarze Büschel im Ringsystem dieses Arragonits verschwand auch nicht durch Verbindung mit einer einaxigen Glimmerplatte.

Ein einaxiger Glimmer zeigte das schwarze Kreuz nur im mittelsten Ring; wurde er aber etwas gedreht, so erschienen zwei halbmondförmige schwarze Ringe, im mittelsten Ring so , die an einen zweiaxigen Krystall erinnerten. Gleiche Figur erhielt ich auch bei Verbindung dieses Glimmers mit der Beryllplatte. — Bei der Verbindung dieses Glimmers mit einer rechtwinklich auf die Axe geschnittenen Kalkspathplatte erhielt das nur im mittelsten Ring noch deutliche schwarze Kreuz eine ganz abnorme Gestalt, nämlich so einem Oval ähnlich mit einem schwarzen Strich in der Mitte, doch waren zwei gegeneinanderüberliegende Theile dieses Ovals etwas eingedrückt nach innen. Diese Theile waren aber schwarz und nur die beiden Verbindungsbogen hatten die Regenbogen Farben, auch der folgende Kreis hatte mehr ovale Gestalt; bei mehr Drehung erschienen die schwarzen Büschel als Fortsetzung der Balken des schwarzen Kreuzes wieder, nämlich so



Ein anderer Doppelspath, rechtwinklich auf die Axe geschnitten, zeigte die auffallende Erscheinung, dafs das schwarze Kreuz in den meisten Lagen *mit bunten Farben* geschmückt war, nämlich grün und rosenroth, und nur in einer gewissen Lage erschien das Kreuz ganz schwarz.

Den 30. October 1851.

XII. *Ueber den Hof um Kerzenflammen; von Dr. Beer.*

Dafs die Lichtkrone, der Hof, welcher eine Kerzenflamme umgiebt, ein Diffractions-Phänomen sey, mag wohl schon lange behauptet worden seyn, auch dürfte es von vornherein einleuchten, dafs das diffringirende Mittel nicht die Luft, sondern nur der eine oder andere Theil des Auges seyn könne. Mir ist jedoch keine fremde Beobachtung bekannt, die das Letztere ganz aufser allen Zweifel setzte, und deshalb erlaube ich mir die folgende mitzutheilen.

Als ich vor Kurzem, um die Lichtkrone schärfer zu sehen, mein rechtes Auge verdeckte, zeigte mir das freigebliebene in horizontaler Richtung links von der Flamme, ein als solches unverkennbares Bild der letzteren. Dieses Bild war oder vielmehr ist, (denn ich beobachte es immer noch in gleicher Weise) nichts anderes als ein Element des Hofes, aus diesem durch Discontinuität in dem Baue des diffringirenden Mittels herausgehoben. Ich schliefse diefs aus dem Umstande, dafs es wie die Krone gefärbt erscheint (also nach der Flamme zu grünlich blau, nach aufsen roth), dafs seine einzelnen Farben in die entsprechend gefärbten Ringe des Hofes fallen, dafs es bei einer Drehung des Kopfes auf dem Hofe in demselben Sinne fortschreitet und dabei an Deutlichkeit verliert. Dem fraglichen Bilde und dem Hofe ist hiernach dieselbe Art der Entstehung zuzuschreiben. Die Entstehung des Bildes erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dafs in meinem linken Auge in der Richtung von Hinten-Rechts nach Vorn-Links eine vorherrschend vertikale Faserbildung vorhanden sey, und deshalb möchte der Hof auf die Diffraction zwischen Fasern zurückzuführen seyn, deren Richtungen ziemlich gleichförmig in alle möglichen Azimute einer auf der Axe des Auges senkrechten Ebene vertheilt sind.

Ich habe auch den Gesichtswinkel der Krone annähe-

rungsweise bestimmt. Ich verschob nämlich zwei Faden-Pendel so lange, bis beide den äufsersten Rand der Krone berührten, wenn das Auge an ein Sehloch angelegt wurde, dessen Verbindungslinie mit der Flamme auf der Ebene der Pendel senkrecht stand. In vier Versuchen, bei welchen die Entfernungen des Sehloches von der Ebene der Pendel der Reihe nach 535‴, 785‴, 823‴ und 1127‴ waren, ergaben sich für die Entfernung der Pendel von einander die Werthe 54‴, 78‴, 96‴ und 122‴. Hieraus leiten sich für das Verhältnifs jener Distanzen die Zahlen 0,100, 0,099, 0,116, 0,108 ab, und deren Mittel bestimmt den Durchmesser der Krone zu ungefähr 6°.

Trier, den 30. September 1851.

XIII. *Ueber die Schallbildung; von Hrn. Baudrimont.*

(*Compt. rend. T. XXXIII.*, *p.* 428.)

Versucht man neben einem Eisengitter, wie sie bei Einfassung von Gebäuden vorkommen, mit einer Peitsche zu knallen, so findet man den Schall gänzlich verändert. Statt eines trocknen und scharfen Knalls vernimmt man ein ganz eigenthümliches Zischen, welches man gehört haben mufs, um sich eine Vorstellung davon zu machen. Kurz es ist unmöglich, eine Peitsche neben einem Gitter zum Knallen zu bringen.

Diese Beobachtung läfst sich besonders am *Pont des Saints-Pères* (in Paris) machen. Man mufs staunen, dafs ein so niedriges Gitter, wie dieses, welches sich nur bis zur Höhe der Brustlehne erhebt, die ganze in Schwingung versetzte Luftsphäre so bedeutend verändern kann. Schwingt man die Peitsche mitten auf der *Rue de Rivoli* zwischen dem Gitter des Gartens der *Tuilerien* und den gegenüberstehenden Häusern, so hört man gleichzeitig den gewöhnlichen Peitschenknall und das erwähnte Zischen.

Ist der Beobachter getrennt von dem, welcher die Peitsche schwingt, ist er z. B. in der *Rue St. Jacques*, vor

dem *Panthéon*, während der letztere sich mitten auf dem Platz befindet, welcher die Strafse von diesem Monumente trennt [1]), so hört er nach einander zweierlei: das Knallen der Peitsche und das Zischen, erzeugt von dem dieses Gebäude umgebenden Gitter.

Wahrscheinlich entspringt das Zischen, welches man unter den angegebenen Umständen hört, aus einer Reihe von Reflexionen an den Stäben der Gitter; allein diefs kann nicht erklären, wie der Schall an dem Orte seiner Bildung selbst vernichtet wird, wie man diefs auf dem *Pont des St. Pères* beobachtet.

Man begreift sehr wohl, dafs man in der *Rue de Rivoli* zwei Abänderungen des Schalls vernimmt, einen reflectirt von den Gebäuden, den andern von dem Gitter. Man begreift auch, dafs ich unter den Bedingungen, unter welchen ich auf dem Pantheonplatz war, erst den Peitschenknall und dann das von dem Gitter erzeugte Zischen hören konnte; allein diefs erklärt keineswegs, weshalb man auf dem *Pont des St. Pères* dicht neben der Peitsche nicht ihr Knallen vernimmt.

Die Abänderung, welche Gitter in dem Knallen einer Peitsche hervorbringen, wie sie sich auch erklären möge, ist von der Art, dafs sie die herkömmliche Ansicht von der Erzeugung des Schalls modificiren mufs. Denn die vorstehenden Betrachtungen beweisen, dafs ein Schall, bei hinreichender Stärke, nicht allein von den direct vom tönenden Körper zum Gehörorgan fortschreitenden Wellen gebildet wird, sondern von dem ganzen in Schwingung versetzten Luftkreis und von einer Reihe von Reflexionen und Verstärkungen, welche bewirken, dafs er sich um so stärker und anhaltender erweist als die in Schwingung versetzte Luftmasse bedeutender ist.

1) Diese Beobachtung wurde vor dem Durchbruch der *Rue Souflot* gemacht; wahrscheinlich wird dieser Durchbruch die Wiederholung derselben nicht hindern.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

1851. ANNALEN No. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXXIV.

I. *Die Rotationszeit der Sonne, aus Beobachtungen zu Danzig bestätigt vom Dr. Buijs Ballot in Utrecht.*

(Der physikal. Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 20. Juni 1851.)

Vor einigen Jahren habe ich aus den zu Harlem und Zwanenburg angestellten Temperaturbeobachtungen die Rotationszeit der Sonne um ihre Axe zu 25,78 ± 0,003 Tagen bestimmt. Namentlich hatte ich daraus abgeleitet, daſs jedesmal nach 27,682 ± 0,004 Tagen eine geringe Erhöhung, und in den Zwischenzeiten eine Erniedrigung der Temperatur stattfinde, und, da bisher keine Periode von dieser Dauer bekannt war, so vermuthete ich, sie rühre her von der Vertheilung der Wärme in der Sonnenatmosphäre. Ist diese Vertheilung nicht ganz gleichmäſsig, sondern giebt es in der Sonnenatmosphäre eine Gegend, welche mehr als eine andere fähig ist, Wärme auszusenden, z. B. weil sie mehr erhitzt ist als dieselbe, so muſs diese Gegend, jedesmal wenn sie der Erde zugewandt ist, die Temperatur der letzteren im Ganzen ein wenig erhöhen.

Später habe ich in dem Werke: *Changements périodiques de Température dependants du Soleil et de la Lune, déduits d'observations Néerlandaises de* 1729 *à* 1846, *Utrecht* 1847, die von mir befolgte Methode und die dadurch gewonnenen Resultate ausführlich beschrieben, auch daselbst, doch wohl zu voreilig, die Gränzen bis zu 0,001 Tag zusammengerückt.

Seitdem habe ich die Beobachtungen zu Harlem jährlich nach dieser Periode geordnet. Ich muſs aber gestehen, daſs diese Jahre die Periode nicht bestätigen, wenn ich nicht die Dauer derselben ein wenig ändere. Erwägt man

indefs, dafs der gefundene Einflufs der ungleichen Sonnenwirkung nur sehr klein ist gegen die grofsen Unregelmäfsigkeiten, denen die Witterung in unseren Gegenden ausgesetzt ist, so wird man sich darüber nicht wundern, und es würde voreilig seyn, darum etwas an der Dauer der Periode zu ändern. Nur Fortsetzung der Reihe von Beobachtungen wird nach einigen zwanzig Jahren erlauben können, die Umdrehungsdauer der Sonne einige Minuten länger oder kürzer festzustellen, wenn nicht die Berechnung von Beobachtungen an einer grofsen Zahl von Orten in der Welt uns früher dazu berechtigt.

Ich hatte anfänglich nicht die Absicht weitere Untersuchungen über den Gegenstand anzustellen; die Astronomie war nun einmal mit dieser Thatsache bereichert, und es waren auch die verschiedenen physikalischen Verhältnisse angegeben, mit welchen die Perioden sich in verschiedenen Monaten und unter verschiedenen Breiten zeigen müssen. Ist an jedem Orte der Erde die Wirkung gröfser in den Sommermonaten, so liegt der wärmere Punkt am Aequator der Sonne; sind es in der nördlichen Hemisphäre die Sommermonate, und in der südlichen die Wintermonate, also die homologen, in denen die gröfste Wärme sich zeigt, so ist es eine Gegend in der einen oder anderen Sonnenhemisphäre, welche gerade in diesen Monaten mehr der Erde zugewandt ist; u. s. w. Anfangs, wie gesagt, wollte ich also alle ferneren Untersuchungen Anderen überlassen. Hätte die Untersuchung einigen Werth, so, dachte ich, würde sich auch wohl ein Anderer damit befassen; hätte sie keinen, so würde es überflüssig seyn. Dazu kommt noch, dafs die meteorologischen Untersuchungen immer in sehr unzweckmäfsiger Form mitgetheilt werden, so dafs man nicht viel mit denselben anfangen kann. Die grofsen meteorologischen Journale sind beinahe ohne Nutzen für die Meteorologie, entweder wegen ihrer Kostspieligkeit oder weil sie nur mittlere Werthe geben [1]), aus denen

1) So findet man in den von Sabine veröffentlichen Beobachtungen von Hobarton die Temperatur von jeder Stunde der J. 1840 und 41 an-

man nicht auf die individuellen Beobachtungen schliefsen kann, gleichwie es immer umgekehrt möglich ist.

Da kamen mir aber vor Kurzem die meteorologischen Beobachtungen von Danzig zur Hand [1]), deren Form nur wenig zu wünschen übrig läfst; ich konnte nicht umhin die ein und zwanzig Jahre, von 1810 bis 1830, welche sie umfassen, aufs Neue zu berechnen, wäre es auch nur um der Naturforschenden Gesellschaft daselbst für diese zweckmäfsige Beförderung der Meteorologie meinen verbindlichen Dank öffentlich darzubringen. Vielleicht veranlasse ich sie dadurch, auch die früheren von dem J. 1739 an gemachten Beobachtungen, so wie die neueren von 1830 bis heute einer ähnlichen Berechnung zu unterwerfen.

Die von mir aus diesen Beobachtungen hergeleiteten Resultate werde ich kurz angeben, in Bezug

1) auf die Rotationsperiode der Sonne

2) auf die jährliche Temperaturperiode

3) auf die beiden vom Monde abhängigen Perioden,

und werde mit einem Paar Bemerkungen den Schlufs machen.

I. In Bezug auf die Rotationsperiode der Sonne mufste die Gesammtheit der Beobachtungen von 1810 bis 1830 in 28 Spalten zerfällt werden, von denen jede alle Beobachtungen von denjenigen Tagen enthielt, an denen die Sonne uns eine und dieselbe Seite zuwandte. Ich habe immer nur die 28 ersten Tage eines jeden Monats genommen, da ich das Resultat von jedem Monat gesondert gewinnen, und für jedes Jahr gleichviel Zahlen (drei am Tage, die Morgen-, Mittags- und Abendbeobachtung, für jede Spalte) von jedem Monat benutzen wollte. Durch Addition der Zahlen einer jeden Spalte für sich habe ich für die verschiedenen Monate die Summen erhalten, die in der Tafel I. (am Schlusse dieses Aufsatzes) mitgetheilt sind,

gegeben, fünf und zwanzig Mal mehr Ziffern als die Welt bedarf; für die übrigen Jahre findet man statt dieser Zahlen nur nutzlose, unbrauchbare Werthe.

1) Neueste Schriften der Naturforschenden Gesellschaft zu Danzig Bd. II. Heft 3 und 4.

und in der die erste Spalte die Summen enthält, welche aus den Beobachtungen der mit dem 1. Januar 1810 übereinstimmenden, d. h. vom 1. Januar um ganze Multipla-Perioden abstehenden Tagen gewonnen sind.

Nach p. 47 der erwähnten »*Changements*« mufste in Harlem das Maximum der Wirkung am 17. Januar 1825 eintreten, das Minimum also am 3. Januar 1825, an einem Tage, der mit dem 1. und 2. Januar 1810 übereinstimmt. Nehmen wir also die sieben Spalten, von denen die des 15. Januar die mittlere ist, addiren die darin enthaltenen Summen und subtrahiren davon die Summe der sieben entgegengesetzten Spalten, d. h. derjenigen, unter denen die vom 1. Januar 1810 die mittlere ist, so bekommen wir als Uebergewicht des Maximums über das Minimum für

Januar	+ 64,3	Mai	+ 197,2	September	— 94,2
Februar	+ 500,2	Juni	— 112,1	October	+ 296,0
März	+ 290,6	Juli	— 99,6	November	+ 68,7
April	— 5,8	August	+ 171,4	December	+ 28,2

im Ganzen also für die Jahre 1304,9° R. Wünscht man die Stärke zu haben, wie sich im Mittel die Periode zeigt, so mufs man diese Zahl durch $7 \times 3 \times 21 \times 12$ dividiren.

Dieser Betrag ist allerdings etwas geringer als der, welchen ich aus den Harlemer Beobachtungen erhalten hatte, und der Unterschied der geographischen Breite ist nicht allein im Stande diese Verschiedenheit zu erklären. Man mufs jedoch bedenken, dafs wenn man Jahre haben kann, bisweilen zwei nach einander, die ungünstig sind, auch wohl der Betrag von zwanzig Jahren noch schwanken könne. Ueberdiefs habe ich mich streng an die nämliche Epoche des Maximums gehalten, und nicht die wahrscheinliche Hypothese benutzt, dafs in höheren Breiten das Maximum etwas später eintreten möge. Man wird finden, dafs der Betrag erhöht wird, wenn man, nicht den 15., sondern den 16, 17. oder 18 als Tag des Maximums wählt. Sonderbar ist es, dafs die Monate Juni, Juli, August und September insgesammt ungünstig sind, da doch gerade in diesen die gröfste Wirkung zu erwarten war. Auch diesem

Uebelstand wird einigermafsen, obwohl nicht ganz, abgeholfen, wenn man das Maximum etwas später nimmt. Es sind wirklich, um die Abweichungen genau zu bestimmen, noch neue Untersuchungen nöthig, ehe man über die Art der Wärmeverbreitung auf der Sonnenoberfläche, so wie über die Weise und die Zeiträume, wie das Mehr der Wärme über die Erde verbreitet wird, Folgerungen wie die von mir angedeuteten ziehen darf.

Auch die Barometerbeobachtungen habe ich in Betracht gezogen. Man mufs indefs bedauern, dafs dieselben nicht in besserer Weise mitgetheilt sind. Ohne Zweifel haben die Beobachter in Danzig die Berichtigung wegen der Temperatur vollzogen, aber warum sind denn nicht die berichteten Werthe mitgetheilt, die doch weniger Raum eingenommen haben würden, als die unberichtigten und daneben die Quecksilbertemperaturen. Von Dem, welcher die Beobachtungen benutzen will, ist die Reduction nicht zu erwarten; ihm müssen sie in brauchbarer Form dargeboten werden. So würde es mir aufserordentlich angenehm gewesen seyn, wenn statt den Hygrometer-Angaben der Dampfdruck mitgetheilt worden wäre. Ich hätte dann die wahre Bedeutung der Beobachtungen unendlich besser beurtheilen können; jetzt mufs ich mich auf die aus der Theorie herzuleitenden Folgerungen beschränken, es Anderen überlassend, die eine fortgesetzte Reihe berichtigter Barometerbeobachtungen zur Hand haben. Was nicht unmittelbar in brauchbarer Form angegeben wird, ist vergebens beobachtet.

Die Differenzen der Summen der unberichtigten Barometerstände an einander gegenüberstehenden Tagen sind, auf gleiche Weise wie die Temperaturbeobachtungen, in der Tafel II. (am Schlufs dieses Aufsatzes) enthalten.

Die Woche, deren mittlerer Tag der 11. Januar ist, giebt die absolut gröfste positive Differenz; der 10. und 11. geben aber eine fast gleich grofse Differenz; sie beträgt in jedem Fall 362,7 Linien und darüber, also im Ganzen mehr als eine halbe Atmosphäre. Zur Hervorbringung dieser

Differenz haben wiederum mitgewirkt 7×3×12×21 Messungen. Beim atmosphärischen Druck erhebt sich also die mittlere positive Differenz bei jeder einzelnen Beobachtung auf $\frac{1}{9702}$, wofür ich rund $\frac{1}{10000}$ nehmen will. Ich nehme eine etwas kleinere Zahl, weil ich die Differenz aus unberichtigten Barometerbeobachtungen ableitete. Jede Bestimmung wäre etwas geringer gewesen, wenn ich berichtigte gehabt hätte, und zwar desto geringer, je höher die Temperatur bei der Beobachtung. Nun war aber, wie aus der so eben mitgetheilten Untersuchung erhellt, die Temperatur durchschnittlich um ein Geringes höher an den Tagen, die mit denen der Woche des 10. oder 12., und mehr noch an den, die mit denen der Woche des 11. Januar übereinstimmen. Also habe ich die Differenz um ein Geringes gröſser gefunden, als sie in Wahrheit ist.

Wie stimmt nun die Epoche des gröſsten Drucks mit der der höchsten Temperatur? Ist nicht die Barometerdifferenz geradezu zufällig? Die letztere Frage glaube ich verneinend beantworten zu dürfen, denn obgleich die Zu- und Abnahmen des Drucks nicht ganz gleichförmig vor sich gehen, und zwischen unmittelbar auf einander folgenden Spalten groſse Differenzen vorkommen, so haben doch die Differenzen der einander gegenüberstehenden Tage einen solchen Verlauf, daſs sie neun Mal hinter einander dasselbe Zeichen besitzen, und die vier übrigen, die, wie man sagen könnte, sich auf die todten Tage beziehen, heben einander auf. Zweitens muſs es eine Differenz geben, und es bleibt nur die Frage, ob ich die wahre gefunden und wie sie mit den Differenzen der Temperatur zusammenstimme.

Der Gesammtdruck auf der Erde kann sich, in so weit er von trockner Luft herrührt, durch Erhöhung der Temperatur nicht ändern; nur die Menge des Wasserdampfs wird vermehrt werden. Auch wird, zur Zeit der höchsten Temperatur, die Höhe der Atmosphäre über dem Centrum der Continente stärker vergröſsert werden als über dem Meere. Die trockene Luft wird nach den Seegegenden

abfliefsen; hier wird ein vermehrter, über dem Continent ein verminderter Druck stattfinden. »Das Thal«, wie sich Dove so schön ausdrückt, wo er über die jährliche Schwankung des Barometers spricht, »das Thal, welches die Curve des Drucks der trocknen Luft in Inner-Asien, selbst in Hindostan, darstellt, wird von dem Wasserdampf nicht ausgefüllt [1]). Daselbst fällt das Barometer mit steigender Temperatur. Als Gegensatz zu Asien [2]) tritt die Uebercompensation am entschiedensten im ausgesprochenen Seeklima von Island hervor, dessen barometrische Jahrescurve am convexesten gekrümmt ist.«

Wir haben also auch für Danzig eine Uebercompensation zu erwarten, und wirklich wird sie von unseren Zahlen angegeben, denn nur etwa vier oder fünf Tage vor der Zeit der höchsten Temperatur hat man den höchsten Barometerstand. An einem Orte, wo die Uebercompensation ihr Maximum erreicht, müfsten die Zeiten der Maxima zusammenfallen, oder vielmehr müfste die Zeit des Druckmaximums der Zeit des Temperaturmaximums am wenigsten vorangehen, doch immer noch vorangehen, da der Druck sich schneller vom Heerde der gröfsten Störung (dem Innern der Continente) ausgleichen wird, als die Temperatur [3]). Man sieht, wie viele dieser Angaben noch durch Berechnung mehrer Beobachtungsreihen näher zu deuten und zu bestimmen sind.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs Dr. Böhm, zu Inspruck, der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien Beobachtungen von Sonnenflecken und Bestimmungen der Rotationselemente der Sonne übergeben hat. Durch Beobtungen der Rectascension und Declination, die zwischen den 2. Mai 1833 und 26. Juli 1836 angestellt wurden, hat

1) Dove, Temperaturtafeln nebst Bemerkungen über die Verbreitung der Wärme auf der Oberfläche der Erde und ihre jährlichen Veränderungen, Berlin 1828, S. 100.

2) Daselbst S. 101.

3) In meinen »*Changements*« habe ich auch den Gang des Barometers auf Island erforscht, und nahe dasselbe gefunden, auch genau dieselbe Erklärung gegeben, p. p. 55 und 86.

er die Bewegung von 88 Sonnenflecken bestimmt. Befremdend ist es allerdings, dafs der Berichterstatter, Hr. Koller sagt [1]), er habe nicht eine Beobachtung gemacht, die ihn berechtige, eine eigene Bewegung der Sonnenflecke anzunehmen; sonst kommen mir jene Beobachtungen sehr gut zu statten, denn die tropische Umlaufszeit ergiebt sich aus ihnen zu 25,821±0,024 Tagen, so dafs die siderische hiernach nicht mehr als ein Zehntel-Tag länger ist als nach nach mir. Der Fehler liegt nun also auf der andern Seite und ich halte die Mitte. Die Differenz ist auch viel kleiner als bei der Bestimmung von Laugier, aber dennoch zu grofs, und ich wiederhole: Wenn sich der wärmste Punkt nicht auf der Oberfläche der Sonne bewegt, so ist entweder die synodische Umlaufszeit der Sonne im Mittel 27,682±0,003 Tage und nicht viel aufser diesen Gränzen, oder meine Bestimmung taugt gar nicht, und die Anhäufung der Temperatur ist nur ganz zufällig. Wenn die Astronomie aus den Sonnenflecken eine andere Umdrehungszeit findet, so ist die Bewegung der Sonnenflecke verschieden von der der Wärmepunkte. Wie schade, dafs Hr. Dr. Schwabe mit seinen so schätzbaren und bereits so lange fortgesetzten Beobachtungen der Sonnenflecke keine Messungen verbindet. Möchte er doch, auch wenn er keine Messungen gemacht, genau die Zeiten mittheilen, wo ein und derselbe Fleck zu wiederholten Malen sichtbar gewesen ist.

II. In Bezug auf die jährliche Periode der Temperatur habe ich den Mittheilungen von Dove in seinen Temperaturtafeln S. 77 nicht viel hinzuzufügen. Als Beitrag für das Klima von Danzig kann ich nur angeben, was ich beim Verificiren der Beobachtungen gefunden habe, dafs die mittlere Veränderung des Mittels von einem Tage zum Mittel des folgenden in den verschiedenen Monaten, wie sich aus den Summen der positiven und negativen Differenzen leicht ergiebt, nachstehende ist.

1) Sitzungsberichte der K. Akademie 1850 Juli, S. 152.

Differenzsummen			Differenzsummen			Differenzsummen		
	positive.	negative.		positive.	negative.		positive.	negative.
Dec.	730,5	732,6	Apr.	712,1	677,8	Aug.	383,6	514,8
Jan.	798,2	787,1	Mai	691,1	714,7	Sept.	482,3	519,7
Febr.	783,5	651,7	Juni	650,2	677,3	Oct.	501,6	511,3
März	541,7	559,2	Juli	514,7	557,9	Nov.	585,5	565,6

Die Zahlen sind hergeleitet aus den Differenzen der Zahlen der 1. und 2., der 3. und 4., der 5. und 6. Spalte u. s. w., also aus der halben Anzahl, was zu Versuchen der diversen Summirungen und auch für unseren eben genannten Zweck genügt, denn die doppelten Zahlen werden von den Summen der Veränderungen nicht sehr abweichen. Nur der März machte jedenfalls eine sonderbare Ausnahme. Die doppelte Differenz der negativen und positiven Differenzen würde die Veränderung geben, welche die Temperatur im Mittel während der verschiedenen Monate unterläge, wenn ich auch die Summe der Differenzen der 2. und 3. Spalte u. s. w. berechnet und zugefügt hätte.

Auch habe ich für Danzig aus den 20 Jahren 1811 bis 1830 die mittlere Temperatur eines jeden Jahrestages hergeleitet, besonders um zu sehen, wie viel diese mittleren Werthe von den durch Dove aus 81 Jahren hergeleiteten abweichen würden. Es wunderte mich sehr, wie grofs die Differenzen noch sind, und doch weifs ich ganz bestimmt, dafs sich in die Addition und Division keine Fehler eingeschlichen haben. In keinem Falle würden diese auch Ursache davon seyn können, dafs ich alle Teperaturen zu klein gefunden habe. Könnte vielleicht in der Weise, wie Hr. Dove die Zahlen aus den 81 Jahren hergeleitet hat, und wie ich mittelst einfacher Addition aller Beobachtungen und Division durch 60 die meinigen erhalten habe, die Ursache dieser Verschiedenheit zu suchen seyn? oder hat man früher zu anderen Stunden beobachtet, oder hat man für diese Stunden eine Berichtigung angebracht? oder sind die Jahre verschieden gewesen?

Einen Beitrag zur besseren Kenntnifs des Temperaturwechsels in Danzig geben die folgende Tage, von denen

die Hälfte dem Winter, die andere Hälfte dem Sommer angehört. Wie in den »*Changements périodiques*« für Harlem sieht man auch hier, daſs die Abweichungen im Winter gröſser sind als im Sommer, sobald man nicht auf das Zeichen achtet, daſs aber die negativen Differenzen weniger häufig vorkommen, also auch im Mittel gröſser sind im Winter, dagegen häufiger und also kleiner im Sommer als die positiven Differenzen. Die Summe der Abweichungen bekommt man, wenn man das Mittel für einen Jahrestag aus der Reihe der zwanzig Jahre 1811 bis 1830 von dem Mittel für denselben Jahrestag in jedem dieser zwanzig Jahre subtrahirt, und diese Differenzen addirt, natürlich ohne Rücksicht auf das Zeichen, denn sonst bekäme man Null. Ich habe hinzugefügt, wie viel Male in diesen zwanzig Jahren eine höhere Temperatur als die mittlere des Jahrestags stattgefunden hat.

	Mittlere Temperatur.	Summe d. Differenz.	Zahl der positiven Abweichungen.	Jahrestag.	Mittlere Temperatur.	Summe d. Differenz.	Zahl der positiven Abweichungen.
Dec. 2	+1°,11	47,86	9	Juni 6	+11,20	42,72	10
12	+0 ,03	55,42	13	16	12,09	37,31	9
22	— 0 ,95	63,06	15	26	12,91	40,11	10
Jan. 1	— 2 ,35	77,60	9	Juli 5	13,59	41,15	9
10	— 2 ,79	82,64	12	15	13,77	27,63	11
14	— 1 ,32	71,45	10	25	14,40	23,02	10
20	— 1 ,75	66,85	11	Aug. 4	14,68	35,01	9
30	— 1 ,23	61,93	9	10	13,91	18,97	9
Febr. 9	— 1 ,35	80,91	12	24	13,77	19,54	8
19	— 1 ,01	65,71	10	24	13,08	29,40	8
28	+0 ,29	47,79	15	Sept. 3	12,21	35,13	9
März 8	+1 ,26	43,18	10				

Obgleich am 1. und 30. Januar die Zahl der positiven Abweichungen kleiner war als die Hälfte, so waren doch die zwei gröſsten Abweichungen jedesmal negativ, nämlich — 8° und — 9°; am 15. Juni war die gröſste positive Differenz 4°,4 und die gröſste negative 3°,06.

III. Der Einfluſs des Mondes geht aus den 21 jährigen Beobachtungen noch nicht unzweideutig hervor; allein

auch in meinen *Changements périodiques*, wo 120 Jahre den Einflufs des Mondes auf die Temperatur durch seinen siderischen und synodischen Umlauf deutlich genug anzeigen, gebe ich Beispiele wie Gruppen von 12 Jahren ganz das Entgegengesetzte lehren. Das Resultat konnte also anfangs wohl zweifelhaft scheinen, allein die Theorie lehrt, dafs ein solches hervorgehen mufs und bald hernach hat Melloni durch directe Messung die Wärme-Ausstrahlung des Mondes bestätigt.

Ich werde kurz mittheilen, was ich diefs Mal gefunden. Ich habe wiederum die verschiedenen Monate aus einander gehalten, die verschiedenen Jahre aber so zusammengefügt, dafs alle die Tage vereinigt wurden, an denen der Mond die nämliche Rectascension hatte, also auch beinahe dieselbe Declination. Indefs ist die Breite von Danzig bereits so grofs, dafs es nicht mehr ganz einerlei ist, ob der Mond südliche oder nördliche *Breite* hat. Die Beobachtungen sind dann, nach meiner Ueberzeugung, mit gehöriger Strenge nach der siderischen Umlaufszeit geordnet, und wenn nun auch die Monatstage mit Rücksicht auf diese Periode zusammengefügt, und die Differenzen der einander gegenüberstehenden Summen genommen werden, so entsteht die Tafel IV.

In meinen »*Changements*« habe ich die nach der *synodischen Umlaufszeit* für die verschiedenen Monate geordneten Zahlen einmal für den *synodischen* Einflufs und dann für den *siderischen* zusammengestellt; hier habe ich das Umgekehrte gethan, und bitte die Leser, welche das Resultat näher zu untersuchen wünschen, die Zahlen der vierten Tafel so zusammenzufügen, dafs in derselben Spalte mit dem 1. Januar 1810 auch vereinigt werde: Febr. 28, März 30 oder 2, April 28, Mai 28, Juni 27, Juli 26, August 25, Sept. 23, Octb. 22, Nov. 21, Dec. 20. So werden sie finden, dafs die 14 Differenzen der gegenüberstehenden Tage 15. Jan. bis 1. Jan. 1810 u. s. w. folgende sind: — 209,6, — 69,8, + 94,0, — 122,0, — 248,9 (diese zwei Zahlen geben die Differenzen der Summen an den

Tagen des Vollmonds, vermindert um die Summe der Temperaturen an den Tagen des Neumondes) — 28,7, + 53,3, + 78,7, + 8,3, — 292,1, — 377,8, — 426,6, — 92,1, + 40,3. Zu Danzig war also um die Zeit des ersten Viertels die Temperatur durchschnittlich etwas höher. Diefs stimmt nicht mit dem Resultate in den »*Changements périodiques*« und auch nicht mit der Erwartung *à priori*. Ich kann aber nicht weiter hierauf eingehen, bevor nicht Beobachtungen von mehren Orten oder neue Jahresgruppen berechnet seyn werden.

IV. Schliefslich noch ein Paar Bemerkungen über die Veröffentlichungsweise meteorologischer Beobachtungen. Die meteorologischen Forschungen können verschiedene Zwecke haben, und je nach dem Zwecke kann auch diese oder jene Mittheilungsweise angemessen seyn. Für alle genügt die Mittheilung des mittleren Standes der Instrumente *an jedem Tage*, aber für alle ist sie auch nothwendig. Man könnte die Beobachtungen eher ungedruckt, um nicht zu sagen, unangestellt lassen, als dafs man diese Mittelwerthe nicht veröffentlicht, sey es direct oder indirect, direct wenn man nur Klimatologie betrachtet, indirect durch die Abweichungen der Mittelwerthe des Tages von den Mittelwerthen des Jahrestags, sobald man diese letzteren wenigstens nur für einen Ort kennt. Man erwäge nur, welches Licht von Dove nicht nur für Klimatologie durch die *monatlichen Mittelwerthe*, sondern auch für die Verbreitung der Wärme, also für die Meteorologie, durch seine *monatlichen Abweichungen* von diesen Mittelwerthen angezündet worden ist, und bedenke, was darnach nicht tägliche Abweichungen ergeben würden. Man entgegne mir nicht, wie zwei hochverdiente Meteorologen in ihren Briefen sagen, dafs diefs wohl wünschenswerth sey, dafs man aber noch von so wenig Orten die Mittelwerthe eines jeden Jahrestages kenne.

Die Antwort würde die Ursache davon auf die Beobachter zurückwerfen, denn hätten dieselben ihre Beobachtungen nur in der besagten Form veröffentlicht, so würde man jetzt schon von mehr als 400 Stationen, und

bald von über 1000 jene Mittelwerthe kennen. In den Temperaturtafeln von Dove kommen aus Deutschland allein 60 Stationen vor, von welchen man aus zehn- oder mehrjährigen Beobachtungen die Mittelwerthe hätte veröffentlichen können, aber vergraben hat, und noch 50 andere, von denen man bereits fünf- bis zehnjährige besafs, die meiner Meinung nach zur Bestimmung der Mittelwerthe schon genügten, denn man hatte daselbst Ende 1847 wenigstens fünfjährige und gegenwärtig also schon achtjährige.

Bei der Temperatur, die doch der gröfsten Schwankung unterliegt, glaube ich die mittlere Unsicherheit eines Jahrestags, nur aus sechs Jahren bestimmt, zu 2° C. anschlagen zu können; es versteht sich, dafs sie für verschiedene Orte nicht gleich grofs ist, aber sie ist nicht zu grofs um nicht bereits den Abweichungen eine sichere Bedeutung zu verleihen. Ueberdiefs verrathen solche Mittelwerthe den Grad ihrer Ungenauigkeit selber durch die ziemlich grofsen Unterschiede zweier auf einander folgenden Tage oder lieber Jahrestage, und, was am wichtigsten ist: der Fehler kann durch Vergleich mit umliegenden Orten und durch die Mittelwerthe aus Gruppen von Tagen noch sehr verringert werden, nimmt mit jedem Jahre ab. Vielleicht gehe ich hier zu weit, aber Andere kümmern sich zu wenig darum. Ich bitte alle Directoren von Observatorien in Deutschland und alle Freunde der Meteorologie aufs Angelegentlichste mir eine Copie von diesen täglichen Mittelwerthen der Thermometer- und Barometerstände, des Dampfdrucks und der Windesrichtung zu übersenden; gegen eine billige Entschädigung werde ich Jedem seine Resultate, zweckmäfsig mit den anderen verbunden, gedruckt zurückliefern. Man mufs Alles daran setzen, dafs die Beobachtungen gesammelt werden und man in einem kleinen Büchlein die Witterungsverhältnisse der ganzen Erde zusammendrängt finde. Ist dieses erst einige Jahre hindurch fortgesetzt, wird man mit Nutzen zur Untersuchung stündlicher oder zwei- und dreistündlicher Mittelwerthe übergehen können, wenn sie unterdefs gesammelt werden.

Tafel I. Differenzen der Summen von Temperaturen gerade einander gegenüberstehenden Tagen (nach

Januar	15 — 1	+ 30,0	+ 9,8	+ 64,2	+ 59,6	+ 87,4	+ 68,2
Februar	12 — 26	+ 67,6	+ 66,6	+ 104,5	+ 110,2	+ 136,8	+ 70,2
März	11 — 25	+ 54,7	+ 25,1	+ 96,8	+ 54,3	29,4	+ 52,6
April	8 — 22	4,7	22,7	+ 3,6	— 39,4	21,2	61,0
Mai	6 — 20	11,0	— 19,3	— 35,5	— 83,2	— 59,4	— 55,7
Juni	2 — 16	— 23,0	— 50,2	— 20,3	— 17,5	— 11,1	+ 109,1
Juli	28 — 14	— 7,9	— 44,7	— 34,4	— 3,6	26,7	39,8
August	25 — 11	34,2	50,6	41,2	38,7	64,0	60,7
Septemb.	21 — 7	26,4	26,8	5,7	— 40,8	— 51,4	— 38,6
October	19 — 5	15,2	36,5	81,3	100,8	143,8	110,0
Novemb.	16 — 2	21,6	— 17,1	— 12,3	— 9,4	— 64,1	— 47,3
December	13 — 27	— 7,2	— 13,4	— 20,8	29,2	— 18,6	15,6
Jahr		226,8	93,4	274,0	198,9	304,7	445,6

Tafel II. Differenzen der Summen von Barometerhöhen gerade einander gegenüberstehenden Tagen (nach

Januar	15 — 1	— 30,6	— 40,2	— 37,7	— 34,3	— 1,4	— 4,5
Februar	12 — 26	13,1	— 11,8	— 9,5	— 1,6	10,1	18,1
März	11 — 25	10,6	8,0	— 1,6	— 20,2	12,9	— 6,8
April	8 — 22	3,0	0,8	— 26,7	— 5,2	15,2	— 5,9
Mai	6 — 20	— 17,3	— 8,2	— 9,5	— 7,9	22,1	16,9
Juni	2 — 16	6,6	13,8	12,6	14,9	19,4	2,7
Juli	28 — 14	— 3,0	— 8,9	— 6,8	— 11,3	— 0,3	— 7,2
August	25 — 11	34,7	39,8	44,3	41,3	32,6	13,5
Septemb.	21 — 7	20,7	0,5	5,0	— 23,7	— 10,0	1,7
October	19 — 5	— 8,7	4,4	— 23,3	— 36,8	— 50,2	— 76,2
Novemb.	16 — 2	21,2	1,3	1,7	29,5	45,9	33,4
December	13 — 27	— 5,0	1,7	— 3,8	4,0	5,9	2,0
Jahr		+ 45,3	+ 1,2	— 57,3	— 51,1	+ 102,2	— 20,3

Tafel III. Temperatur (Normaltemperatur) für jeden von 1811

Dat.	December.	Januar.	Februar.	März.	April.	Mai.
1	1,7	— 2,4	— 0,2	+ 0,0	3,4	7,0
2	1,1	— 2,5	— 0,6	0,0	3,5	7,2
3	0,6	— 3,0	— 0,8	0,6	3,4	7,9
4	0,4	— 3,2	— 1,0	0,7	2,9	7,8
5	0,1	— 3,4	— 1,2	0,6	2,7	8,1
6	— 0,6	— 2,8	— 1,3	1,3	3,3	8,5
7	— 1,2	— 1,8	— 2,3	0,9	3,9	8,4
8	— 1,2	— 2,2	— 1,7	1,3	4,2	7,6
9	+ 0,7	— 3,1	— 1,4	1,9	4,8	7,2
10	+ 2,1	— 2,4	— 1,2	1,6	5,0	7,7
11	0,0	— 1,9	— 1,8	1,2	4,5	8,4
12	0,0	— 1,6	— 2,2	1,4	5,4	8,7
13	— 0,1	— 2,0	— 1,5	1,8	5,2	8,3
14	+ 0,5	— 1,3	— 1,8	1,8	5,3	8,5

nach R., beobachtet zu Danzig von 1810 bis 1830 an der Rotationsperiode der Sonne von 27,682 Tagen).

+ 76,7	+ 45,5	+ 12,3	+ 48,5	+ 35,0	+ 16,5	+ 66,5	+ 16,3
− 30,7	− 35,5	− 83,7	− 179,2	− 188,5	− 145,7	− 80,2	+ 74,1
+ 25,4	+ 48,6	− 24,6	− 0,2	− 7,0	− 35,3	− 4,0	− 20,4
93,5	49,2	+ 15,9	− 66,9	− 30,7	− 6,0	+ 15,9	− 12,5
2,3	1,2	− 18,7	− 49,4	− 43,5	− 138,5	− 101,5	− 84,2
105,8	+ 101,1	+ 57,4	− 0,1	− 3,8	− 19,3	8,8	11,6
14,5	+ 45,6	44,5	50,5	90,9	31,3	− 1,7	− 20,6
70,0	23,0	29,0	− 0,5	42,2	0,3	4,9	− 11,9
− 2,2	− 6,8	− 29,3	− 20,0	− 25,4	+ 30,2	66,5	15,6
85,8	61,6	71,6	55,9	12,5	16,3	− 37,4	− 41,1
− 75,7	− 83,2	− 70,7	− 87,2	− 79,1	− 33,7	− 16,4	− 35,8
9,3	3,0	− 70,8	− 169,1	− 2,6	− 11,6	− 23,1	− 5,7
323,9	253,3	− 32,9	− 417,7	− 290,0	− 295,5	− 101,7	− 114,6

in Linien beobachtet zu Danzig von 1810 bis 1830 an der Rotationsperiode der Sonne von 27,682 Tagen.)

− 0,9	4,4	− 2,0	0,5	29,2	21,7	14,0	25,7
32,6	16,5	18,2	9,6	34,4	16,0	33,4	− 3,7
− 18,5	− 40,0	− 5,3	− 11,1	− 4,5	− 18,9	− 46,2	− 39,5
− 37,5	− 16,8	− 10,2	7,8	18,2	13,4	2,5	5,7
14,4	2,6	− 6,3	− 24,8	− 38,0	− 21,2	− 17,6	11,9
− 14,9	− 2,5	− 15,0	− 2,3	− 9,5	− 12,1	− 12,4	− 10,3
2,9	0,7	15,8	18,5	6,1	− 1,4	+ 1,7	7,7
1,1	7,2	− 0,2	− 1,6	− 5,8	− 20,8	− 20,4	− 16,1
6,7	1,6	− 15,8	− 8,3	− 28,5	− 29,1	− 35,0	− 22,1
− 81,0	− 68,9	− 27,1	− 59,0	− 30,5	− 7,8	1,0	11,1
54,8	39,5	30,5	11,0	− 11,0	− 46,8	− 5,4	− 16,9
5,4	− 16,3	− 10,0	9,1	5,0	5,5	− 3,1	11,0
− 34,9	− 72,0	− 27,4	− 50,6	− 34,9	− 81,5	− 87,5	− 35,5

Jahrestag zu Danzig, zufolge der Beobachtungen bis 1830.

Juni.	Juli.	August.	September.	October.	November.	Dat.
9,9	13,9	14,2	12,6	8,6	3,6	1
10,2	13,5	14,6	12,7	8,7	4,0	2
11,2	13,7	14,3	12,2	8,6	4,3	3
11,0	13,2	14,7	11,9	8,4	4,4	4
11,4	13,6	14,8	11,9	7,9	4,3	5
11,2	13,9	14,1	11,6	8,0	4,2	6
11,8	13,9	14,0	12,1	8,1	4,4	7
11,5	13,4	14,0	11,6	8,0	4,0	8
11,3	13,7	14,0	11,2	7,7	3,7	9
11,6	14,0	13,9	11,7	7,4	3,3	10
12,4	13,4	13,8	11,4	7,6	2,8	11
12,0	12,8	13,8	11,4	7,4	2,8	12
11,7	13,7	13,6	11,2	7.3	2,2	13
12,6	13,8	13,8	10,9	6,7	2,4	14

Dat.	December.	Januar.	Februar.	März.	April.	Mai.
15	+0,5	— 2,7	— 0,9	1,6	5,8	8,7
16	+0,2	— 2,9	— 0,5	1,2	6,3	8,7
17	— 0,3	— 2,0	— 0,5	1,6	5,9	9,2
18	— 0,5	— 1,5	— 0,4	1,6	5,8	8,7
19	— 0,5	— 2,5	— 1,0	1,6	5,8	9,2
20	— 0,1	— 1,7	— 1,0	2,2	6,0	10,0
21	— 0,4	— 2,5	+0,2	2,4	6,1	9,0
22	— 0,1	— 3,3	— 0,3	2,2	6,3	8,7
23	— 1,4	— 3,1	— 0,2	2,1	6,4	9,7
24	— 1,7	— 2,3	— 0,1	2,5	6,5	10,0
25	— 1,1	— 2,7	— 0,1	2,2	6,7	10,2
26	— 1,3	— 1,3	+0,3	1,9	6,7	11,0
27	— 1,3	— 1,0	+0,5	2,2	6,3	10,1
28	— 0,9	— 1,3	+0,3	2,3	6,6	10,5
29	— 1,6	— 1,4		3,3	6,7	10,2
30	— 1,7	— 1,2		3,5	6,9	10,2
31	— 1,6	— 0,4		3,5		10,1

Tafel IV. Differenzen der Summen der Wärmegrade, Mondes. Danzig

Januar	1 — 15	— 76,0	— 45,0	— 41,4	+ 60,2	+16,2	+ 0,6
Februar	25 — 11	— 36,2	+40,4	+ 61,2	+ 24,4	— 58,4	— 98,8
März	24 — 10	— 38,8	— 66,4	— 56,5	— 67,5	— 54,0	— 19,5
April	20 — 6	+ 4,8	+ 3,3	— 45,8	— 49,8	+ 9,9	+23,0
Mai	17 — 3	— 19,2	— 45,3	— 43,6	— 67,2	— 52,9	— 91,4
Juni	14 — 28	+57,2	+26,4	+ 4,3	+ 6,0	+97,8	+51,0
Juli	11 — 25	— 19,1	— 45,0	— 0,4	+ 51,0	— 16,8	— 51,4
August	8 — 22	+20,8	— 1,3	+ 4,1	+ 36,9	— 36,5	— 8,5
Septemb.	5 — 19	+ 2,8	+ 4,2	— 4,2	+ 10,8	— 2,9	— 0,3
October	2 — 16	+19,6	+29,4	+ 41,9	+ 59,1	+65,1	+43,8
Novemb.	26 — 12	+17,9	+19,2	— 20,2	+ 36,3	+80,3	+49,9
Decemb.	23 — 9	15,6	97,8	+166,6	+ 80,0	+31,4	+46,4
Jahr		— 5,06	+17,7*	+ 66,0*	+180,2	+79,2	— 18,2

Man sieht hier folgt die Erhöhung der Temperatur sehr erwünscht der
Bei den mit * bezeichneten Zahlen war die nördliche Declination am

Tafel V. Differenzen der Summen der Wärmegrade, Mondes. Danzig

Januar	1 — 15	— 76,0	— 45,0	— 41,4	+ 60,2	+ 16,2	+ 0,6
Februar	28 — 14	+ 24,4	— 58,4	— 98,8	— 92,7	+ 25,8	— 77,8
März	22 — 16	+ 66,2	+87,5	+ 29,5	— 8,5	+ 8,7	— 43,1
April	28 — 14	+131,3	+73,4	+ 76,2	+ 93,1	+102,2	— 0,5
Mai	28 — 14	— 13,0	+ 5,8	+ 22,8	+ 19,2	+ 45,3	+ 43,6
Juni	27 — 13	— 33,4	— 57,2	— 26,4	— 4,3	— 6,0	— 97,8
Juli	26 — 12	+ 45,0	+ 0,4	— 51,0	+ 16,8	+ 51,4	+ 22,9
August	25 — 11	— 36,9	+36,5	+ 8,5	+ 73,5	+ 12,3	+ 0,4
Septemb.	23 — 9	+ 2,9	+ 0,3	— 10,7	— 29,7	— 47,8	— 4,3
October	22 — 8	— 50,3	— 40,3	— 29,7	— 44,2	— 47,4	+ 0,2
Novemb.	21 — 7	+ 26,1	+20,2	+ 14,6	+ 23,0	— 9,6	+ 17,9
Decemb.	20 — 6	+ 4,7	+46,6	+ 12,4	+ 15,6	+ 97,8	+166,6
Jahr		209,6	69,8	— 94,0	+122,0	+248,9	+ 28,7

Neumond.

Juni.	Juli.	August.	September.	October.	November.	Dat.
12,4	13,8	14,0	10,6	5,3	2,5	15
12,1	14,3	14,0	10,3	4,8	3,0	16
12,0	14,1	13,6	9,9	6,9	2,8	17
11,9	14,5	13,3	10,4	6,2	2,8	18
11,8	14,6	13,1	11,6	6,7	2,0	19
12,4	14,9	13,0	9,6	6,7	1,9	20
12,9	14,6	13,2	9,8	6,2	2,7	21
12,5	14,8	12,8	9,9	5,7	2,7	22
12,2	14,2	12,2	10,0	5,6	2,3	23
12,6	14,3	13,2	9,6	5,4	2,3	24
12,7	14,4	13,2	10,1	5,3	1,9	25
12,9	14,4	13,2	9,6	5,4	1,6	26
13,4	14,1	11,3	9,4	4,9	1,9	27
13,6	14,9	13,0	8,9	4,9	1,6	28
12,5	14,1	12,6	8,6	4,8	2,5	29
14,0	14,2	12,7	8,1	4,5	1,7	30
	14,1	12,7		4,3		31

zusammengezählt nach der siderischen Umlaufszeit des 1810 bis 1830. R°.

+ 52,6	+ 37,8	— 36,0	+ 56,5	+ 69,6	+ 84,3	+ 74,3	+ 77,7
— 92,7	+ 25,8	— 77,8	— 128,1	— 148,5	— 135,7	— 55,3	+ 1,2
+ 66,2	+ 66,2	+ 87,5	+ 29,5	— 8,5	+ 8,7	— 43,1	— 70,5
+ 45,5	+ 104,3	+ 131,3	+ 73,4	+ 76,2	+ 93,1	+ 102,2	— 0,5
— 49,5	— 4,0	— 81,4	+ 6,4	— 25,7	— 13,0	+ 5,8	+ 22,8
+ 17,1	+ 32,9	— 26,3	— 3,7	— 10,6	+ 2,1	— 28,4	— 33,4
— 22,9	— 24,1	— 31,9	+ 18,5	+ 4,4	— 50,8	+ 1,3	+ 11,2
— 73,5	— 12,3	— 0,4	+ 35,4	+ 37,8	+ 48,5	+ 52,1	+ 22,1
+ 10,7	+ 29,7	+ 47,8	+ 4,3	— 5,5	— 2,4	+ 15,0	+ 2,3
+ 50,3	+ 40,3	+ 29,7	+ 44,2	+ 47,4	— 0,2	+ 12,1	— 17,4
+ 22,6	+ 6,2	+ 10,0	— 26,1	— 20,2	— 14,6	— 23,0	+ 9,6
+ 148,0	+ 119,4	+ 64,2	+ 3,6	— 36,7	— 4,7	— 46,6	— 12,4
+ 175,4	+ 443,5	+ 58,7	+ 75,9	— 3,1	— 38,5	+ 39,0	+ 57,6

nördlichen Declination, übereinstimmend mit meinen früheren Resultaten. — größten.

zusammengezählt nach der synodischen Umlaufszeit des 1810 bis 1830. R°.

+ 52,6	+ 37,8	— 36,0	+ 56,5	+ 69,6	+ 84,3	+ 74,3	+ 77,7
— 128,1	— 148,5	— 135,7	— 55,3	+ 1,2	+ 36,2	— 40,4	— 61,2
— 70,5	— 25,6	+ 38,8	+ 66,4	+ 56,5	+ 67,5	+ 54,0	— 19,5
— 4,8	— 3,3	+ 45,8	+ 49,8	— 9,9	— 23,0	— 45,5	— 104,3
+ 67,2	+ 52,9	+ 91,4	+ 49,5	+ 4,0	+ 81,4	— 6,4	+ 25,7
— 51,0	— 17,1	— 32,9	+ 26,3	+ 3,7	+ 10,6	— 2,1	+ 28,4
+ 24,1	+ 31,9	— 18,5	— 4,4	+ 50,8	— 1,3	— 11,2	— 19,1
— 35,4	— 37,8	— 48,5	— 52,1	— 22,1	+ 20,8	— 1,3	+ 4,1
+ 5,5	+ 2,4	— 15,0	— 2,3	+ 2,8	+ 4,2	— 4,2	+ 10,8
— 12,1	+ 17,4	+ 19,6	+ 29,4	+ 41,9	+ 59,1	+ 65,1	+ 43,8
+ 19,2	— 20,2	+ 36,3	+ 80,3	+ 49,9	+ 22,6	+ 6,2	+ 10,0
+ 80,0	+ 31,4	+ 46,4	+ 148,0	+ 119,4	+ 64,2	+ 3,6	— 36,7
— 53,3	— 78,7	— 8,3	+ 292,1	+ 377,8	+ 426,6	+ 92,1	— 40,3

Vielleicht, dafs Jemand die verschiedenen Perioden der Sonne und des Mondes, deren ich erwähnt habe, ebenfalls zu untersuchen wünschte, was sicher nur zur genaueren Kenntnifs derselben beitragen würde. Diesem könnte ich durch Angabe eines einfachen Apparates die Mühe erleichtern.

Man theile sein Papier genau in 28 gleiche Verticalspalten und lasse cylindrische Scheiben anfertigen, die mit einiger Reibung um eine hölzerne Axe drehbar und im Umfang genau der Länge des Papiers gleich sind. Die Dicke der Scheiben sey ganz genau dem Abstand der horizontalen Linien gleich. Meine Cylinderscheiben sind mit Schaafsleder bezogen, so dafs ich auf dem Rand derselben das Papier leicht durch Stecknadeln befestigen kann. Nun schneide ich, mittelst eines zweckmäfsigen Messers, das Papier, die horizontalen Linien entlang, in so viele Streifen als es Linien giebt, welche die Beobachtungen auf die früher vorgeschriebene Weise enthalten. Ebenso viele Scheiben mufs man haben. Durch einfache Drehung der Scheibe kann man jede beliebige Zahl und jeden beliebigen Jahrestag mit einer anderen Zahl, z. B. mit der vom 1. des Monats, in die nämliche Spalte bringen und dann addiren. Dann kann man die Scheiben wieder anders drehen, so dafs die verticalen Spalten nun nach einer anderen Periode geordnete Zahlen enthalten. So erspart man sich die Mühe des wiederholten Ueberschreibens und ist den dabei möglichen Fehlern nicht ausgesetzt, spart auch an Zeit die Hälfte und mehr, besonders wenn man zwei oder mehre Perioden von derselben Dauer zu untersuchen hat.

Utrecht, im April 1851.

II. *Beiträge zur rechnenden Krystallographie; vom Schulrath J. H. T. Müller zu Wiesbaden.*

Bekanntlich kommt in der Krystallographie die Aufgabe:

Aus den sogenannten Parametern zweier Flächen, bei längs einander fallenden Axen, den Neigungswinkel dieser Flächen zu bestimmen,

sehr oft vor, besonders wenn Combinationen von Gestalten zu untersuchen sind. Man bedient sich zur Auflösung derselben meistens der *graphischen* Methode, als der am schnellsten zum Ziele führenden, hat aber hierbei den Nachtheil, dafs auf das Endergebnifs, aufser den an sich unvermeidlichen Messungsfehlern, noch die Fehler der Construction von Einflufs sind, und dafs die letzteren nicht einmal einer Schätzung unterliegen. Wendet man dagegen die *Rechnung* an, so ist diese zwar nicht selten umständlicher; allein sie bleibt nicht nur von den Fehlern der Construction frei, sondern sie läfst nöthigenfalls auch noch eine Bestimmung der Sicherheitsgränzen im Resultate zu, so dafs, wenn möglichst scharfe Werthe verlangt werden, man immer zu dieser Methode wird greifen müssen.

Einsender dieses erinnert sich nicht, eine *allgemeine* Formel für jenen Flächenwinkel unmittelbar aus den *Parametern* beider Flächen gesehen zu haben. Er glaubt daher, dafs Manchen die Mittheilung einer solchen, sowie des Weges, auf dem sie gefunden worden, nicht unlieb seyn werde, und bemerkt nur noch, dafs absichtlich keine der Axen, wie bei der Anwendung geschieht, gleich 1 gesetzt worden ist, weil darunter die Symmetrie des Ausdrucks leidet.

Seyen in Fig. 18 [1]) Taf. I.

$$(\mathfrak{o}\mathfrak{a}', \mathfrak{o}\mathfrak{b}', \mathfrak{o}\mathfrak{c}') = (a', b', c')$$

und $$(\mathfrak{o}\mathfrak{a}'', \mathfrak{o}\mathfrak{b}'', \mathfrak{o}\mathfrak{c}'') = (a'', b'', c'').$$

die Parameter der beiden Flächen $\frac{\mathfrak{a}'\mathfrak{b}'\mathfrak{c}'}{\mathfrak{a}''\mathfrak{b}''\mathfrak{c}''} = \frac{D'}{D''}$, deren Win-

1) Die Buchstaben darin sollten deutsche seyn. (P.)

kel $\mathfrak{a}'(\mathfrak{b}\mathfrak{c})\mathfrak{a}''=\Theta$ zu berechnen ist. Die drei ebenfalls gegebenen Winkel

$$\mathfrak{b}'\mathfrak{o}\mathfrak{c}'=\mathfrak{b}''\mathfrak{o}\mathfrak{c}''; \quad \mathfrak{c}'\mathfrak{o}\mathfrak{a}'=\mathfrak{c}''\mathfrak{o}\mathfrak{a}''; \quad \mathfrak{a}'\mathfrak{o}\mathfrak{b}'=\mathfrak{a}''\mathfrak{o}\mathfrak{b}''$$

sollen mit

$$\alpha; \qquad \beta; \qquad \gamma$$

und die diesen Winkel gegenüber liegenden Flächenwinkel

$$a'''; \qquad b'''; \qquad c'''$$

und endlich zur Bequemlichkeit der Rechnung die später verschwindenden Strecken

$$\mathfrak{a}'\mathfrak{b}', \ \mathfrak{a}'\mathfrak{c}'; \ \mathfrak{a}''\mathfrak{b}'', \ \mathfrak{a}''\mathfrak{c}''$$
$$\text{mit} \quad c_{,}, \quad b_{,}; \quad c_{,,}, \quad b_{,,}$$

bezeichnet werden.

Da in jedem Tetraëder die Summe der Quadrate zweier Flächen, vermindert um das doppelte Product dieser Flächen mal dem Cosinus des eingeschlossenen Flächenwinkels dasselbe giebt, wie wenn man mit den beiden noch übrigen Flächen ebenso verfährt, so hat man nur in dem Tetraëder $\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{b}\mathfrak{c}$, weil darin der Flächenwinkel $\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''=a'''$ sich aus den gegebenen Stücken berechnen läfst, die vier Flächen desselben zu ermitteln, um den Winkel Θ zu finden.

Aus den Dreiecken $\mathfrak{a}'\mathfrak{o}\mathfrak{b}'$, $\mathfrak{a}''\mathfrak{o}\mathfrak{b}''$, $\mathfrak{a}'\mathfrak{o}\mathfrak{c}'$, $\mathfrak{a}''\mathfrak{o}\mathfrak{c}''$ erhält man

$$1. \quad c_{,}.\cos\mathfrak{o}\mathfrak{b}'\mathfrak{a}'=b'-a'\cos\gamma;\ldots$$
$$2. \quad c_{,}.\sin\mathfrak{o}\mathfrak{b}'\mathfrak{a}'=a'\sin\gamma;\ldots$$

ferner ist in den Dreiecken $\mathfrak{b}'\mathfrak{b}''\mathfrak{c}$, $\mathfrak{c}'\mathfrak{c}''\mathfrak{b}$,

$$3. \quad \mathfrak{b}'\mathfrak{c}.\sin(\mathfrak{o}\mathfrak{b}'\mathfrak{a}'-\mathfrak{o}\mathfrak{b}''\mathfrak{a}'')=(b''-b').\sin\mathfrak{o}\mathfrak{b}''\mathfrak{a}'';\ldots$$

Wird diese Gleichung mit $c_{,}c_{,,}$ multiplicirt und $\sin(\mathfrak{o}\mathfrak{b}'\mathfrak{a}'-\mathfrak{o}\mathfrak{b}''\mathfrak{a}'')$ entwickelt, so erhält man in Verbindung mit (1) und (2), nach gehöriger Vereinfachung:

$$4. \quad \mathfrak{b}'\mathfrak{c}=\frac{a''(b''-b')}{a'b''-a''b'}.c_{,}; \quad \mathfrak{b}''\mathfrak{c}=\frac{a'(b''-b')}{a'b''-a''b'}.c_{,,};\ldots$$

und nach Abzug dieser Werthe von $\mathfrak{a}'\mathfrak{b}'$, $\mathfrak{a}''\mathfrak{b}''$,...

$$5. \quad \mathfrak{a}'\mathfrak{c}=\frac{b''(a'-a'')}{a'b''-a''b'}.c_{,}; \quad \mathfrak{a}''\mathfrak{c}=\frac{b'(a'-a'')}{a'b''-a''b'}.c_{,,};\ldots$$

Da nun $\mathfrak{a}'\mathfrak{b}'.\mathfrak{a}'\mathfrak{c}'.\Delta\mathfrak{a}'\mathfrak{b}\mathfrak{c}=\mathfrak{a}'\mathfrak{b}.\mathfrak{a}'\mathfrak{c}.\Delta\mathfrak{a}'\mathfrak{b}'\mathfrak{c}';\ldots$
so erhält man mit Hülfe von (5)

6. $$\Delta\mathfrak{a}'\mathfrak{b}\mathfrak{c}=\frac{(a'-a'')^2 b''c''}{(a'b''-a''b')(a'c''-a''c')}\,.\,D';$$

$$\Delta\mathfrak{a}''\mathfrak{b}\mathfrak{c}=\frac{(a'-a'')^2 b'c'}{(a'b''-a''b')(a'c''-a''c')}\,.\,D'';$$

und auf gleiche Weise aus

$$\mathfrak{a}'\mathfrak{o}.\mathfrak{a}'\mathfrak{b}'.\Delta\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{c}=\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''.\mathfrak{a}'\mathfrak{c}.\Delta\mathfrak{a}'\mathfrak{o}\mathfrak{b}';\ldots$$

7. $$\Delta\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{c}=\tfrac{1}{2}\,.\,\frac{(a'-a'')^2 b'b''.\sin\gamma}{a'b''-a''b'};$$

$$\Delta\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{b}=\tfrac{1}{2}\,.\,\frac{(a'-a'')^2 c'c''.\sin\beta}{a'c''-a''c'}.$$

Hierdurch sind die vier Flächen des Tetraëders $\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{b}\mathfrak{c}$ bestimmt, in welchem nach dem obigen Satze.

8. $$\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{b}^2+\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{c}^2-2.\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{b}.\mathfrak{a}'\mathfrak{a}''\mathfrak{c}.\cos a'''=\mathfrak{a}'\mathfrak{b}\mathfrak{c}^2+\mathfrak{a}''\mathfrak{b}\mathfrak{c}^2-2.\mathfrak{a}'\mathfrak{b}\mathfrak{c}.\mathfrak{a}''\mathfrak{b}\mathfrak{c}.\cos\Theta$$ ist.

Setzt man in diese Gleichung die aus (6) und (7) erhaltenen Werthe ein und erwägt zugleich, dafs in den Tetraëdern $\mathfrak{o}\mathfrak{a}'\mathfrak{b}'\mathfrak{c}'$, $\mathfrak{o}\mathfrak{a}''\mathfrak{b}''\mathfrak{c}''$

9. $$4D'^2=a'^2b'^2\sin\gamma^2+a'^2c'^2\sin\beta^2+b'^2c'^2\sin\alpha^2$$
$$-2a'^2b'c'\sin\beta\sin\gamma\cos a'''-2a'b'^2c'\sin\alpha\sin\gamma\cos b'''$$
$$-2a'b'c'^2\sin\alpha\sin\beta\cos c''';$$

$$4D''^2=a''^2b''^2\sin\gamma^2+\text{etc.}$$

ist, so erhält man nach durchgängiger Division mit $(a'-a'')^4$, nach Wegschaffung der Nenner, nach vollständiger Entwickelung und Reduction, wenn zuletzt noch die Endgleichung durch $2b'b''c'c''$ dividirt werden:

10. $$4D'D''\cos\Theta=+a'a''b'b''\sin\gamma^2-a'a''(b'c''+b''c')\sin\beta\sin\gamma\cos a'''$$
$$+a'a''c'c''\sin\beta^2-b'b''(c'a''+c''a')\sin\alpha\sin\gamma\cos b'''$$
$$+b'b''c'c''\sin\alpha^2-c'c''(a'b''+a''b')\sin\alpha\sin\beta\cos c'''.$$

Werden jetzt die *logarithmisch* berechenbaren Dreiecke

$\mathfrak{o}\mathfrak{b}'\mathfrak{c}'$, $\mathfrak{o}\mathfrak{b}''\mathfrak{c}''$; $\mathfrak{o}\mathfrak{c}'\mathfrak{a}'$, $\mathfrak{o}\mathfrak{c}''\mathfrak{a}''$; $\mathfrak{o}\mathfrak{a}'\mathfrak{b}'$, $\mathfrak{o}\mathfrak{a}''\mathfrak{b}''$

mit A', A''; B', B''; C', C''

bezeichnet, so erhält man, weil $2A'=b'c'\sin\alpha,\ldots$ durch Einsetzung dieser Symbole in die zuletzt erhaltene Gleichung, den verhältnifsmäfsig sehr einfachen Ausdruck

11. $$D'D''\cos\Theta=+A'A''-(B'C''+B''C')\cos a'''$$
$$+B'B''-(C'A''+C''A')\cos b'''$$
$$+C'C''-(A'B''+A''B')\cos c'''.$$

Hierin ist nach der Grundformel der sphärischen Trigonometrie:

$$\cos a''' = \frac{\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma}{\sin\beta\sin\gamma}; \ldots$$

und $D' = \sqrt{(A'^2 + B'^2 + C'^2 - 2B'C'\cos a''' - 2C'A'\cos b''' - 2A'B'\cos c''')}$

$$D'' = \sqrt{(A''^2 + B''^2 + C''^2 - 2B''C''\cos a''' - 2C''A''\cos b''' - 2A''B''\cos c''')},$$

so dafs jetzt aus den nun gegebenen Stücken

$$a',\ b',\ c';\ a'',\ b'',\ c'';\ \alpha,\ \beta,\ \gamma$$

der Cosinus von Θ der Gröfse und dem Vorzeichen nach bestimmt ist.

Da die Formeln für $\cos a'''$, $\cos b'''$, $\cos c'''$ nicht logarithmisch sind; dagegen $\cos\frac{1}{2}a'''^2, \ldots$ eine logarithmische Berechnung gestatten, und da

$$\cos a''' = 2\cos\tfrac{1}{2}a'''^2 - 1$$

ist, so gestaltet sich die Gleichung (11) durch Einsetzung dieser Werthe in folgende um:

$$12.\quad \begin{aligned} D'D''\cos\Theta = {} & (A' + B' + C')(A'' + B'' + C'') \\ & - 2(B'C'' + B''C')\cos\tfrac{1}{2}a'''^2 \\ & - 2(C'A'' + C''A')\cos\tfrac{1}{2}b'''^2 \\ & - 2(A'B'' + A''B')\cos\tfrac{1}{2}c'''^2. \end{aligned}$$

Macht man in den in (11) vorkommenden Ausdrücken für D', D'' dieselben Substitutionen, so erhält man

$$D' = \sqrt{[(A' + B' + C')^2 - 4(B'C'\cos\tfrac{1}{2}a'''^2 + C'A'\cos\tfrac{1}{2}b'''^2 + A'B'\cos\tfrac{1}{2}c'''^2)]}$$

$$D'' = \sqrt{[(A'' + B'' + C'')^2 - 4(B''C''\cos\tfrac{1}{2}a'''^2 + C''A''\cos\tfrac{1}{2}b'''^2 + A''B''\cos\tfrac{1}{2}c'''^2)]}.$$

Hierin ist

$$A' = \tfrac{1}{2}b'c'\sin\alpha;\ \ldots$$

$$A'' = \tfrac{1}{2}b''c''\sin\alpha;\ \ldots$$

und

$$\cos\tfrac{1}{2}a'''^2 = \frac{\sin\frac{1}{2}(\alpha+\beta+\gamma)\sin\frac{1}{2}(-\alpha+\beta+\gamma)}{\sin\beta\sin\gamma}; \ldots$$

Ich halte die in (12) aufgestellten Formeln für die zur Berechnung geeignetsten, welche nur dann lästig und weit-

läufig wird, wenn man sich dabei blofs der gewöhnlichen Logarithmen bedient. Werden dagegen die *Additions*- und *Subtractions-Logarithmen* angewendet, so kürzt sich dadurch die Rechnung nicht nur sehr ab, sondern sie giebt auch schärfere Resultate. Auch darf der Einsender vielleicht hier die Umgestaltung erwähnen, welche diese Logarithmen in den von ihm herausgegebenen »Vierstelligen Logarithmen der natürlichen Zahlen und Winkelfunctionen etc., Halle 1844« erhalten haben, weil dadurch der Gebrauch derselben sehr erleichtert wird.

Verlangt man einen Ausdruck mit rationalem Nenner, so mufs noch der Sinus von Θ berechnet und dann die hierfür erhaltene Gleichung durch die in (11) für den Cosinus von Θ gefundene dividirt werden, wodurch D' und D'' herausgeht und die Tangente von Θ erhalten wird. Ich habe die etwas weitläufige Rechnung und Reduction nicht gescheut und lasse hier noch das Resultat mit kurzer Andeutung des Weges, auf dem man dazu gelangt, zur Vergleichung folgen.

Da $\sin\Theta^2 = 1 - \cos\Theta^2$, so hat man zur Vermeidung gebrochener Werthe:

$$D'^2 D''^2 \sin\Theta^2 = D'^2 D''^2 - D'^2 D''^2 \cos\Theta^2.$$

Werden hierin rechts die Werthe von D'^2, D''^2 und $\cos\Theta$ eingesetzt, so erhält man nach vollständiger Entwicklung und Vereinfachung zunächst

$$\begin{aligned} D'^2 D''^2 \sin\Theta^2 = {} & \Sigma(A'B''-A''B')^2 - \Sigma(A'B''-A''B')^2 \cos c'''^2 \\ & + 2\Sigma(A'B''C'C'' + A''B'C'C'' - A'B'C''^2 \\ & - A''B''C'^2)(\cos c''' + \cos a''' \cos b'''). \end{aligned}$$

Da ferner $1 - \cos c'''^2 = \sin c'''^2$

und $\cos c''' + \cos a''' \cos b''' = \sin a''' \sin b''' \cos\gamma$

und da

$$\begin{aligned} & A'B''C'C'' + A''B'C''C' - A'B'C''^2 - A''B''C'^2 \\ & = (B'C'' - B''C')(C'A'' - C''A') \end{aligned}$$

ist, so wird, wenn man

$(B'C''-B''C')\sin a'''$, $(C'A''-C''A')\sin b'''$, $(A'B''-A''B')\sin c'''$

mit $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$

bezeichnet,

$$13. \quad D'^2 D''^2 \sin\Theta^2 = \mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}^2 + \mathfrak{C}^2 + 2\mathfrak{B}\mathfrak{C}\cos\alpha + 2\mathfrak{C}\mathfrak{A}\cos\beta + 2\mathfrak{A}\mathfrak{B}\cos\gamma.$$

Wird endlich die Quadratwurzel aus dieser Gleichung durch die für $D'D''\cos\Theta$ in (12) gefundene Gleichung dividirt, so erhält man eine von D', D'' freie Gleichung, nämlich:

$$14. \quad \tang\Theta = \frac{\sqrt{(\mathfrak{A}^2+\mathfrak{B}^2+\mathfrak{C}^2+2\mathfrak{B}\mathfrak{C}\cos\alpha+2\mathfrak{C}\mathfrak{A}\cos\beta+2\mathfrak{A}\mathfrak{B}\cos\gamma)}}{(A'+B'+C')(A''+B''+C'')-2\Sigma(B'C''+B''C')\cos\frac{1}{2}a'''^2}.$$

Die in $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ enthaltenen Werthe von $\sin a'''$, $\sin b'''$, $\sin c'''$ lassen sich aus den gegebenen Winkeln α, β, γ logarithmisch nach den Formeln

$$\sin a''' = \frac{2\sqrt{\sin\frac{1}{2}(\alpha+\beta+\gamma)\sin\frac{1}{2}(-\alpha+\beta+\gamma)\sin\frac{1}{2}(\alpha-\beta+\gamma)\sin\frac{1}{2}(\alpha+\beta-\gamma)}}{\sin\beta\sin\gamma}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

berechnen.

Man sieht aber sogleich, daſs die Berechnung von $\tang\Theta$ weitläufiger als die von $\cos\Theta$ ist und nur in theoretischer Beziehung von Interesse ist.

III. *Gänzliche Beseitigung des schädlichen Raumes bei Luftpumpen; von Ed. Schöbl.*

Wichtig ja unentbehrlich ist die Luftpumpe für alle Physiker: dafür sprechen nicht nur die zahlreichen Anwendungen, welche sie von ihr zu machen genöthigt sind, sondern auch die vielen Versuche derselben, ihr seit der ersten Zusammenstellung von Otto Guericke bis auf die neueste Zeit eine vollkommenere Construction und leichtere Handhabung zu verschaffen; auch wir treten als Verbesserer vor die Schranken. Als solcher ist es nicht unser Ziel, etwa die Theorie der Luftpumpe auseinanderzusetzen, oder ihre Entwicklungsgeschichte aufzustellen, sondern kurz nur die Hebung ihres bisherigen, wenn

auch sehr verkleinerten Hauptmangels, und zwar die *vollständige Tilgung des schädlichen Raumes* zu bewirken.

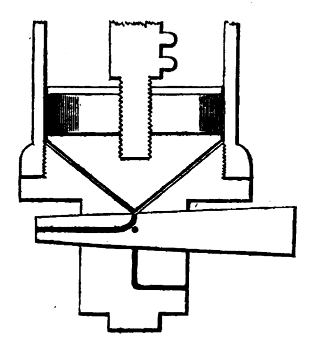
Der relative Werth dieser unserer Modification wird dadurch ersichtlich, dafs der schädliche Raum sowohl dem Verdünnen als dem Verdichten der Luft eine bestimmte Gränze setzt. Ist nämlich die Luft im Recipienten so dünn geworden, wie es die im schädlichen Raume enthaltene wird, wenn sie sich nach dem Aufziehen des Kolbens im ganzen Stiefel verbreitet, so ist kein Uebertritt irgend eines Lufttheilchens aus dem Recipienten in den Stiefel möglich, daher auch keine weitere Verdünnung; allein auch die Verdichtung kann nur nahe so weit getrieben werden, bis die im Stiefel enthaltene der äufseren Luft an Dichte gleichkommende Luftmasse durch Zusammendrücken in den schädlichen Raum die Dichte derjenigen erreicht, welche im Recipienten eingeschlossen ist. Bezeichnen wir die Gröfse des schädlichen Raumes mit s, die Gröfse des Stiefels sammt der des schädlichen Raums mit S, so ist die äufserste Gränze der Verdünnung der Bruchtheil $\frac{s}{S}$, die äufserste Gränze der Verdichtung aber das $\frac{S}{s}$ fache der Dichte der äufseren Luft.

Da aber dieser Grad der Verdünnung und Verdichtung der Luft zu wissenschaftlichen Forschungen unzureichend ist, so bemühten sich unter anderen Grafsmann durch Anwendung zweier Stiefel bei Hahnluftpumpen, Fortin und Babinet bei Ventilluftpumpen, durch sinnreich zusammengestellte dem Kolbenzug vorangehende theilweise Aussaugung der Luft aus dem schädlichen Raume, denselben zu erhöhen, was auch, ihre Mühe lohnend, günstig ausfiel. Denn bezeichnet man bei der Babinet'schen, unter Beibehalt der Werthe von s und S, mit s' den schädlichen Raum des zweiten Stiefels, zu welchem auch der Verbindungs-Kanal zum ersteren gehört, und mit S' den Inhalt dieses Stiefels sammt der seines ganzen schädlichen Raumes, so wird die Gränze der Luftverdünnung $= \frac{ss'}{SS'}$, also nahe $\left(\frac{s}{S}\right)^2$.

Die Gränze ist allerdings weitergeschoben aber nicht aufgehoben; soll die Verdünnung und Verdichtung beliebig weit getrieben werden können, wie es in der That sehr wünschenswerth ist, so mufs die Verdünnungsgränze unendlich klein, jene der Verdichtung unendlich grofs werden; dieses bewirkt keine Hülfscombination, sondern einzig und allein die vollkommene Beseitigung des schädlichen Raums selbst d. i. durch Gleichsetzung $s = 0$ wird $\frac{0}{S} = \infty$ klein $\frac{S}{0} = \infty$ grofs.

Die Construction, durch welche wir dieses Problem gelöst haben, ist äufserst einfach, unserem Wahlspruch getreu: Suche bei gröfst möglicher Einfachheit die gröfste Vollkommenheit. Ja die Einfachheit geht hierbei so weit, dafs sie unwillkührlich an das Ei des Columbus erinnert.

Wir nehmen hierzu eine gewöhnliche einstiefelige Hahnluftpumpe, der Boden ihres Stiefels wird konisch ausgehöhlt, so zwar, dafs die Spitze dieser Höhlung mit dem oberen Ende der Bohrung des Hahnes zusammenfällt, in diese Höhlung pafst luftdicht eingeschliffen ein massiver Kegel, der die untere Platte des Kolbens vertretend, mit seinem Scheitel genau bis zur Bohrung des Hahnes reicht, wie folgende Figur im Durchschnitte zeigt.



Wird nun der Kolben herabgedrückt, so mufs die sämmtliche im Stiefel enthaltene Luftmasse durch die Boh-

rung des Hahns entweichen, da nirgends auch das geringste Plätzchen für einen schädlichen Raum sich vorfindet; bei umgestellter Communication des Stiefels mit dem Recipienten steigt der Kolben, füllt den ganzen Stiefel mit einer Luftmasse aus dem Recipienten und verdrängt selbe beim Niedersinken und geänderter Stellung des Hahnes abermals ganz vollständig aus dem Stiefel etc.

Somit ist der schädliche Raum vollständig beseitigt, unser Problem gelöst.

Prag im August 1851.

IV. *Ueber den Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von H. Rose.*

(Fortsetzung.)

5. Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Kobaltoxyd.

Die Verbindungen des kohlensauren Kobaltoxyds mit Kobaltoxydhydrat sind schon früher von Setterberg, von Winkelblech und von Beetz untersucht worden.

Setterberg[1]) erhielt bei der Fällung der Auflösungen von Kobaltchlorid durch doppelt-kohlensaures Kali beim Kochen die Verbindung $2\dot{Co}\ddot{C}+3\dot{Co}\dot{H}+\dot{H}$. Wenn er die Auflösungen nur warm aber nicht kochend mit einander behandelte, so enthielt die Verbindung etwas mehr Kohlensäure und etwas weniger Kobaltoxyd.

Winkelblech[2]) stellte dieselbe Verbindung wie Setterberg dar, als er statt des zweifach-kohlensauren Kalis das einfach-kohlensaure anwandte.

Beetz[3]) erhielt den Niederschlag von derselben Zusammensetzung als er die Auflösungen des kohlensauren

1) Pogg. Ann. Bd. 19, S. 55.
2) Ann. der Pharm. Bd. 13, S. 154.
3) Pogg. Ann. Bd. 61, S. 500.

Alkalis kalt mit der Kobaltoxydauflösung vermischte, die Fällung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auswusch und im luftleeren Raume trocknete. Als er den Niederschlag in Wasser suspendirte, Kohlensäuregas durch das Gemenge leitete, wodurch es sich auflöste, und die Lösung kochte, so fiel eine Verbindung von derselben Zusammensetzung nieder. Auch durchs Kochen einer Lösung eines Kobaltoxydsalzes mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wurde ein Niederschlag von derselben Zusammensetzung erzeugt. Endlich bestätigte Beetz die Angabe von Setterberg, dafs durch Kochen einer Kobaltoxydauflösung mit zweifach-kohlensaurem Alkali dieselbe Verbindung erhalten wird.

Nur als Beetz durch eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron kalt eine Kobaltauflösung zersetzte, erhielt er einen Niederschlag, der mehr Kohlensäure enthielt, und nach der Formel $2\dot{Co}\ddot{C}+2\dot{C}\dot{H}+3\dot{H}$ zusammengesetzt war. Und als er endlich eine Kobaltoxydlösung mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Natron in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zersetzte, und das Ganze eine halbe Stunde hindurch kochte, erzeugte sich eine Verbindung, die weniger Kohlensäure enthielt und nach der Formel $\dot{Co}\ddot{C}+3\dot{Co}\dot{H}+\dot{H}$ zusammengesetzt war.

Zu den folgenden Versuchen, welche von Hrn. Weber angestellt worden sind, wurde immer ein vollkommen reines krystallisirtes schwefelsaures Kobaltoxyd, das 7 Atome Krystallwasser enthielt, und kohlensaures Natron angewandt.

I. Gleiche Atomgewichte beider Salze wurden in der zehnfachen Menge Wassers vom Gewichte des Kobaltsalzes kalt aufgelöst. Bei der Mischung der Auflösungen war keine Kohlensäureentwicklung zu bemerken. Der Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, hatte eine violette Farbe. Die abfiltrirte Flüssigkeit war stark roth gefärbt, aber kohlensaures Natron brachte in derselben in der Kälte keine Fällung hervor.

Wurde die Verbindung, nachem sie bei 100° C. getrocknet worden war, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, um die Kohlensäure in derselben zu bestimmen, so zeigte die entweichende Kohlensäure einen, wiewohl höchst schwachen, Geruch nach Chlor. Das Kobaltoxyd wurde, um die richtige Menge desselben zu bestimmen, durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in metallisches Kobalt verwandelt. Die Untersuchung gab folgende Resultate:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kobaltoxyd	69,49	14,83	5	70,09
Kohlensäure	17,00	12,36	2	16,45
Wasser	13,51	12,01	4	13,46
	100,00.			100,00.

Hierbei ist zu bemerken, dafs in der That in der Verbindung noch geringe Mengen von Schwefelsäure und selbst von Natron enthalten waren. Letztere zeigten sich als das reducirte Metall mit Wasser behandelt wurde. Die Schwefelsäure wurde in der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Verbindung durch Chlorbaryum gefällt. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde entsprach 0,43 Proc. Schwefelsäure.

II. Beide Salze in gleichen Atomgewichten wurden in der vom Kobaltoxydsalze hundertfachen Menge Wassers in der Kälte aufgelöst. Bei der Fällung war keine Kohlensäuregasentwicklung zu bemerken. Der voluminöse violette Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen war er ein röthlich violettes Pulver, wie der aus dem Versuche I. Bei der mikroskopischen Besichtigung zeigte er sich aus Fragmenten von nicht krystallinischen Massen oder vielmehr aus Häuten bestehend. — Obgleich die abfiltrirte Flüssigkeit farblos erschien, so gab sie doch vermittelst Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt.

Bei der Zersetzung der Verbindung vermittelst Chlorwasserstoffsäure zeigte sich ein kaum bemerkbarer Geruch nach Chlor. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung enthielt

eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelsäure, welche durch Chlorbaryum gefällt wurde. Das durch Reduction vermittelst Wasserstoffgas erhaltene metallische Kobalt zeigte aber nach der Behandlung mit Wasser keine Spur von Natron.

Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag war folgendermaſsen zusammengesetzt:

Kobaltoxyd	69,17
Kohlensäure	14,47
Schwefelsäure	2,43
Wasser	13,93
	100,00.

Nach Abzug der Schwefelsäure ist die Zusammensetzung folgende:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kobaltoxyd	70,93	15,12	11	70,93
Kohlensäure	14,83	10,78	4	15,13
Wasser	14,24	12,66	9	13,94
	100,00.			100,00.

Diese Zusammensetzung ist indessen nicht ganz richtig, da man annehmen muſs, daſs die Schwefelsäure mit dem Kobaltoxyde als eine unlösliche basische Verbindung in dem Niederschlage enthalten ist. Wenn man dieſs berücksichtigt, so ist gewiſs die Zusammensetzung von der der Verbindung aus dem Versuche I. nicht verschieden.

III. Es wurden die Salze unter denselben Verhältnissen wie beim Versuche I., aber kochend, gefällt. Es war hierbei eine starke Kohlensäureentwicklung zu bemerken. Der Niederschlag, der mit heiſsem Wasser ausgewaschen wurde, blieb nach dem Kochen violett und voluminös. Das Kochen wurde so lange fortgesetzt, bis keine Entwicklung von Kohlensäure bemerkt werden konnte. Nach dem Trocknen bestand die Verbindung aus zusammengebackenen Stücken von dunkel schmutzig blauer Farbe. Aber ungeachtet sie sich in ihrem äuſseren Ansehen von den Verbindungen der Versuche I. und II. unterschied, so zeigte

sie sich doch bei der mikroskopischen Besichtigung als aus ähnlichen nicht krystallinischen Häutchen wie jene zusammengesetzt. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit war zwar farblos, gab aber mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt.

Bei der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure konnte ein Chlorgeruch nicht wahrgenommen werden. Die Auflösung enthielt aber Schwefelsäure, die durch Chlorbaryum bestimmt wurde. Vom Natron konnten nur Spuren in dem durch Wasserstoffgas reducirten Kobalt gefunden werden.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Verbindung war folgende:

Kobaltoxyd	68,42
Kohlensäure	13,61
Schwefelsäure	3,54
Wasser	14,43
	100,00.

Wenn man die Schwefelsäure abzieht, so bleibt folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kobaltoxyd	70,95	15,14	6	71,65
Kohlensäure	14,11	10,26	2	14,02
Wasser	14,94	13,28	5	14,33
	100,00.			100,00.

Da aber die nicht unbeträchtliche Menge von Schwefelsäure mit einem Theil des Kobaltoxyds als unlösliches basisches Salz in der Verbindung angenommen werden mufs, so ist es wahrscheinlich, dafs auch sie wie die des Versuches I. zusammengesetzt sey.

IV. Gleiche Atomgewichte der Salze wurden mit gleichen Mengen wie im Versuch II. aber kochend behandelt, wobei eine starke Kohlensäureentwicklung stattfand. Das Kochen wurde so lange fortgesetzt, bis die Gasentwicklung nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wodurch der voluminöse violette Niederschlag, der darauf mit heifsem

Wasser ausgewaschen wurde, nicht dichter wurde. Er bestand nach dem Trocknen aus ähnlich zusammengebackenen schmutzig dunkelblauen Massen, wie der des Versuches III. Auch bei der mikroskopischen Besichtigung zeigte er sich ebenso zusammengesetzt. Die abfiltrirte farblose Flüssigkeit gab mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag.

Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure war ein sehr schwacher Chlorgeruch zu bemerken. Die Auflösung enthielt Schwefelsäure; Spuren von Natron hingegen konnten in dem durch Wasserstoffgas reducirten Kobalt nicht aufgefunden werden.

Bei 100° C. getrocknet hatte die Verbindung folgende Zusammensetzung:

Kobaltoxyd	69,01
Kohlensäure	12,58
Schwefelsäure	2,80
Wasser	15,61
	100,00.

Nach Abzug der Schwefelsäure ist die Zusammensetzung folgende:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Kobaltoxyd	70,97	15,14	13	71,32
Kohlensäure	12,94	9,41	4	12,87
Wasser	16,09	14,30	12	15,81
	100,00.			100,00.

Wenn man auch annimmt, dafs ein Theil des Kobaltoxyds mit der Schwefelsäure als unlösliches basisches Salz in der Verbindung enthalten ist, so kann ihre Zusammensetzung doch nicht gut mit der aus den anderen Versuchen erhaltenen in Uebereinstimmung gebracht werden. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dafs nach Abzug des basisch-schwefelsauren Kobaltoxyds die Zusammensetzung der Verbindung durch die Formel $\dot{Co}\dot{\ddot{C}} + 2\dot{Co}\dot{H} + \dot{H}$ ausgedrückt werden kann. Nach derselben berechnet würde die Zusammensetzung folgende seyn:

Ko-

Kobaltoxyd	69,65
Kohlensäure	13,62
Wasser	16,73
	100,00.

Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen, dafs bei der Fällung des schwefelsauren Kobaltoxyds vermittelst kohlensauren Natrons vorzugsweise unter Ausscheidung von Kohlensäure und Aufnahme von Wasser die Verbindung $2\dot{C}o\ddot{C} + 3\dot{C}o\dot{H} + \dot{H}$ gebildet wird, wie diefs auch schon aus den früheren Versuchen von Setterberg, Winkelblech und Beetz hervorging. Diese Verbindung widersteht mit einer gewissen Hartnäckigkeit der ferneren Zersetzung durch Wasser. Wenn aber die chemische Masse des Wassers sehr vermehrt und Kochhitze angewandt wird, so wird, wie diefs das Resultat des Versuches IV. ergiebt, durch das Wasser noch mehr Kohlensäure ausgeschieden, und die Verbindung $\dot{C}o\ddot{C} + 2\dot{C}o\dot{H} + \dot{H}$ gebildet. Es ist Beetz sogar geglückt, wie diefs schon oben bemerkt wurde, durch längeres Kochen bei einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron noch mehr Kohlensäure auszutreiben, und die Verbindung $\dot{C}o\ddot{C} + 3\dot{C}o\dot{H} + \dot{H}$ zu erhalten.

Bei den Fällungen der Kobaltoxydauflösungen durch kohlensaures Alkali ist zu bemerken, dafs sie aufserordentlich schwer auszuwaschen sind, weit schwerer als die Fällungen irgend eines anderen Metalloxydes durch kohlensaures Alkali. Um den Niederschlag aus der Auflösung von ungefähr 20 Grm. schwefelsaurem Kobaltoxyd auszuwaschen, gehörte ein Zeitraum von nicht weniger als 12 Tagen und im Durchschnitt 10 Quart destillirten Wassers. Dann endlich zeigte das Waschwasser vermittelst Chlorbaryums keine Spuren von Schwefelsäure. Die Verbindung von kohlensaurem Kobaltoxyd mit Kobaltoxydhydrat hält mit grofser Hartnäckigkeit Schwefelsäure als basisch-schwe-

felsaures Kobaltoxyd fest, selbst auch wenn die Verbindung kalt gefällt worden war.

Wird die Auflösung des schwefelsauren Kobaltoxydes durch Auflösungen von zweifach-kohlensauren Alkalien in der Kälte gefällt, so entstehen andere Verbindungen von zum Theil interessanter Zusammensetzung.

Wurde die Auflösung des schwefelsauren Kobaltoxyds mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali im Ueberschufs versetzt, so entstand unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein voluminöser rosenrother Niederschlag, der aber nach dreitägigem Stehen seine Beschaffenheit gänzlich verändert hatte; denn er war in dieser Zeit in ein Haufwerk von deutlich erkennbaren Krystallen von rosenrother Farbe verwandelt. Die krystallinische Masse wurde filtrirt; als sie aber mit Wasser auch nur etwas abgewaschen wurde, fing sie an sich zu zersetzen; sie wurde violett und das Waschwasser trübte die filtrirte Mutterlauge. Die Krystalle, die durch den Einflufs des Wassers, obgleich derselbe nur sehr kurze Zeit gedauert hatte, schon angefangen hatten sich merklich zu zersetzen, wurden darauf sogleich zwischen Fliefspapier getrocknet. Sie waren frei von Schwefelsäure, aber nicht ganz frei von anhängendem Wasser. Die Zusammensetzung derselben im nicht getrockneten, noch etwas feuchtem und zersetztem Zustand war folgende:

		Sauerstoff.
Kobaltoxyd	27,30	5,82
Kali	13,52	2,30
Kohlensäure	27,62	20,09
Wasser	31,56	28,05
	100,00.	

Offenbar ist dieses Salz ganz gleich dem merkwürdigen Doppelsalz aus zweifach-kohlensaurem Kali und neutraler kohlensaurer Magnesia zusammengesetzt, welches Berzelius schon vor langer Zeit dargestellt hat. Durch den Einflufs des Wassers ist ihm kohlensaures Kali entzogen

worden, weshalb der Gehalt an Kali und Kohlensäure zu gering, und der des Kobaltoxyds und besonders der des Wassers, zumahl da das Salz vom anhängenden Wasser nicht vollständig getrennt werden konnte, um etwas zu hoch ausgefallen ist. Die nach der Formel $\dot{K}\ddot{C}^2 + 2\dot{Co}\ddot{C}$ $+ 9\dot{H}$ berechnete Zusammensetzung ist folgende:

Kobaltoxyd	25,76
Kali	16,19
Kohlensäure	30,23
Wasser	27,82
	100,00.

Wir werden weiter unten sehen, dafs man eine ganz analoge Zusammensetzung auch vom Nickeloxyd hervorbringen kann.

Nachdem diese Bemerkungen schon niedergeschrieben worden waren, fand ich, dafs auch Déville [1]) dieses merkwürdige Salz vor kurzer Zeit dargestellt hat. Auch er giebt an, dafs das Salz sich sehr schnell durch Wasser zersetzt, aber an der Luft nicht verändert wird. Letztere Angabe fand ich indessen nicht bestätigt, da die Verbindung nach längerer Zeit an der Luft etwas verwittert.

Die Erzeugung dieser merkwürdigen Verbindung gelingt indessen nicht immer; wenigstens als die Darstellung derselben nach einem gröfseren Maafsstabe auf ganz dieselbe Weise wie beim ersten Versuche wiederholt wurde, konnte sie nicht erhalten werden. Vielleicht waren die Auflösungen nicht concentrirt genug. Nach langem Stehen verwandelte sich diefsmal der voluminöse rosenrothe Niederschlag nicht in deutliche Krystalle, die selbst nach mehreren Wochen nicht bemerkt werden konnten; er wurde zwar von dichter Beschaffenheit, aber von nicht krystallinischer Structur. Bei der microscopischen Besichtigung zeigte er sich aus kleinen amorphen Kügelchen bestehend. Er wurde nicht mit Wasser abgewaschen, sondern von der Mutterlauge nur durch Pressen zwischen Fliefspapier getrennt.

1) *Annales de Chimie et de Physique.* 3. Reihe, Bd. 33, S. 90.

Bei 100° C. getrocknet, wodurch er seine rosenrothe Farbe nicht verlor, hatte er folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kobaltoxyd	57,62	12,29
Kali	3,50	0,59
Kohlensäure	32,20	23,42
Schwefelsäure	0,38	0,22
Wasser	6,30	5,60
	100,00.	

Nimmt man an, dafs die Schwefelsäure als schwefelsaures Kali gemengt in der Verbindung enthalten war, so ist die dann noch bleibende Menge von Kali mit Kohlensäure verbunden. Die Kohlensäure bildet mit dem Kobaltoxyd fast ein neutrales Salz, denn es sind gegen 10 Atome Kohlensäure 11 Atome Kobaltoxyd vorhanden. Wenn wir 1 Atom von letzterem mit Wasser vereinigt annehmen, so ist die Verbindung wesentlich $\dot{\mathrm{Co}}\dot{\mathrm{H}}^5 + 10\dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}}$ gemengt mit $\frac{1}{2}$ At. kohlensaurem Kali, und etwas schwefelsaurem Kali. Wahrscheinlich ist aber das kohlensaure Kali, mit neutralem kohlensaurem Kobaltoxyd verbunden. Es ist Deville geglückt, eine Verbindung von der Zusammensetzung $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}} + 4\dot{\mathrm{H}}$ darzustellen. — Die berechnete Zusammensetzung der Verbindung $\dot{\mathrm{Co}}\dot{\mathrm{H}}^5 + 10\dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}}$ würde im Hundert folgende seyn:

Kobaltoxyd	60,88
Kohlensäure	32,48
Wasser	6,64
	100,00.

Wird die Auflösung des schwefelsauren Kobaltoxyds durch eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron gefällt, so sind die Erscheinungen denen ähnlich, welche das zweifach-kohlensaure Kali hervorbringt. Der anfangs voluminöse Niederschlag wird nach mehreren Wochen dicht, aber nicht krystallinisch. Unter dem Microscop zeigte er sich aus denselben kleinen amorphen Kügelchen bestehend, wie jener. Er wurde nicht ausgewaschen, sondern zwischen

Fliefspapier geprefst. Bei 100° C. getrocknet hatte er folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kobaltoxyd	57,98	12,37
Natron	2,13	0,55
Kohlensäure	32,80	23,85
Schwefelsäure	0,45	0,27
Wasser	6,64	5,90
	100,00.	

Wenn man das Natron als mit Schwefelsäure und mit Kohlensäure verbunden annimmt, so bleibt ebenfalls $\dot{C}o\dot{H}^5 + 10\dot{C}o\ddot{C}$, wie bei der vorhergehenden Verbindung übrig, was vielleicht zu der Annahme berechtigen könnte, dafs sie keine Mengung sey.

Deville hat die Verbindung $\dot{C}o\ddot{C} + \dot{N}a\ddot{C}$ mit 4 und mit 10 Atomen Wassers dargestellt [1]). Das reine neutrale kohlensaure Kobaltoxyd ohne Wasser ist bisher nur von Senarmont künstlich erzeugt worden [2]). In der Natur findet es sich nur in einem Braunspath von Przibram in Böhmen, in welchem aber nur geringe Mengen von kohlensaurem Kobaltoxyd mit grofsen Mengen von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Magnesia verbunden enthalten sind. Der Gehalt an kohlensaurem Kobaltoxyd beträgt in diesem Braunspath nur 7,67 Proc. [3]).

Um die Veränderungen kennen zu lernen, welche die Verbindung von kohlensaurem Kobaltoxyd mit Kobaltoxydhydrat beim Zutritt der Luft erleidet, wenn sie einer höheren Temperatur als 100° C. ausgesetzt wird, wurde die Fällung von dem Versuche I gewählt, weil sie am reinsten erhalten wurde, und am wenigsten Schwefelsäure enthielt.

Bei 150° C. verwandelte sich die bei 100° C. getrocknete Verbindung in ein dunkelbraunes Pulver, das aber

1) *Annales de Chimie et de Physique* 3. Reihe, Bd. 33, S. 93.
2) *Annales de Chimie et de Physique* 3. Reihe, Bd. 30, S. 137.
3) Pogg. Annalen Bd. 71, S. 564.

noch viel Kohlensäure enthielt, die sich aus demselben vermittelst verdünnter Schwefelsäure entwickelte. Die Verbindung löste sich in der Säure auf, trübte sich aber nach einiger Zeit durch Ausscheidung eines braunen Pulvers. — Es hatte durch das Erhitzen bis zu 150° C. die bei 100° C. getrocknete Verbindung 3,38 Proc. an Gewicht verloren.

Es scheint, dafs das in der Verbindung erzeugte Kobaltsuperoxyd nur durch Oxydation des Kobaltoxydhydrats entstanden ist, denn die Mengen der erhaltenen Kohlensäure und des Kobaltoxydes weichen nicht sehr von denen ab, die in der bei 100° C. getrockneten Verbindung enthalten waren. Die bei 150° C. getrocknete Verbindung enthielt:

		Sauerstoff.
Kobaltoxyd	71,66	15,29
Kohlensäure	16,04	11,66
Wasser	12,30	10,93
	100,00.	

Aber diese Zusammensetzung ist nicht ganz richtig, weil der Wassergehalt durch den Verlust erhalten worden. In dem angegebenen Wassergehalt ist auch der Sauerstoffgehalt begriffen, den die Verbindung bei 150° C. aufgenommen hat, indem Superoxyd gebildet ward. Die Menge desselben ist jedoch nicht bestimmt worden, so dafs es nicht auszumitteln ist, ob die ganze Menge oder nur ein Theil des Oxydhydrats in Superoxyd und in Superoxydhydrat verwandelt worden ist.

Die Erfolge waren andere, als das Erhitzen bis zu 200° C. fortgesetzt wurde. Die bei 100° C. getrocknete Verbindung verlor durchs Erhitzen bis zu 200° C. 19,94 Proc. an Gewicht. Sie verwandelte sich dabei in ein tiefschwarzes Pulver, das keine Spur von Kohlensäure, aber noch Wasser enthielt.

Nimmt man wegen der tiefschwarzen Farbe an, dafs das erhaltene Pulver reines Superoxydhydrat gewesen sey, so entspricht dasselbe der Zusammensetzung $4\dddot{Co} + \dot{H}$, denn 0,677 Grm. des schwarzen Pulvers gaben durch Re-

duction vermittelst Wasserstoffgas 0,470 Grm. Kobaltmetall, dem 0,661 Grm. Superoxyd entsprechen. Aber diese würden 0,679 Grm. $\dot{H}\dddot{C}o^4$ liefern. Dieses Hydrat des Superoxyds ist also von ganz anderer Zusammensetzung als die bisher bekannten, von Hefs und von Winkelbech untersuchten, welche gegen ein Atom des Superoxyds 2 und 3 Atome Wasser enthalten.

Es wird diese Annahme dadurch bestätigt, dafs das schwarze Pulver, welches sich durchs Glühen im verschlossenen Platintiegel in die Verbindung $\dot{C}o + \dddot{C}o$ zerlegte, nahe die Menge derselben gab, die die Verbindung $\dot{H}\dddot{C}o^4$ hätte liefern müssen; denn jene 0,677 Grm. des schwarzen Pulvers gaben vor der Reduction im bedeckten Tiegel 0,643 Grm. von jener Verbindung, welche eine weit minder schwarze Farbe hatte. Dafs diese wirklich in diesem Fall aus $\dot{C}o + \dddot{C}o$ bestand, ergab sich daraus, dafs sie nach der Reduction 0,470 Grm. metallisches Kobalt lieferte. Nun aber würden 0,677 Grm. $\dot{H}\dddot{C}o^4$ der Rechnung nach 0,639 Grm. $\dot{C}o\dddot{C}o$ geben müssen, was nahe mit der Zahl 0,643 übereinstimmt.

Wenn die Verbindung des kohlensauren Kobaltoxyds mit Kobaltoxydhydrat noch stärker als bis zu 200° erhitzt wird, so verliert sie alles Wasser, aber auch einen Theil des aufgenommenen Sauerstoffs und verwandelt sich in Verbindungen von Kobaltoxyd und Kobaltsuperoxyd.

Ueber die Verbindungen, welche man erhält, wenn Kobaltoxyd beim Zutritt der Luft geglüht wird, sind schon viele Versuche angestellt worden. Ich habe schon vor sehr langer Zeit gezeigt, dafs man durchs Glühen des Kobaltoxyds beim Zutritt der Luft wegen Bildung von Superoxyd nie mit Sicherheit aus der erhaltenen Gewichtsmenge die Menge des Kobalts oder des Kobaltoxyds berechnen kann, und dafs es unumgänglich nothwendig ist, das geglühte Oxyd vermittelst Wasserstoffgas zu reduciren, um aus dem erhaltenen metallischen Kobalt die Menge

des Oxyds zu berechnen [1]). Man hat auch später bei der Bestimmung des Kobaltoxyds gewöhnlich das geglühte Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt. Beetz indessen ist der Meinung, dafs es nicht nöthig sey, das durch Kalilösung gefällte Oxyd durch Wasserstoffgas zu reduciren, wenn man die Menge des Kobalts mit Sicherheit in demselben bestimmen will. Man braucht nur den Niederschlag so lange zu glühen, bis er sein Gewicht nicht mehr verändert, denn dann hat er sich in eine bestimmte Verbindung von Oxyd und Superoxyd ($4\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\mathrm{Co}}$) verwandelt, aus welcher man den Gehalt an Kobaltoxyd berechnen kann. Auch durch Glühen der Verbindungen des Kobaltoxyds mit der Kohlensäure soll man dieselbe Oxydationsstufe erhalten. Nur durchs Glühen des Superoxyds und des Superoxydhydrats soll die Verbindung $\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\mathrm{Co}}$ erhalten werden.

Es ist richtig, dafs in den meisten Fällen durchs Glühen die Verbindung $4\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\mathrm{Co}}$ erhalten wird; dafs sie aber nicht immer sich bildet, auch wenn das Glühen so lange fortgesetzt wird, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfindet, ergeben die Resultate der folgenden Versuche.

Wurde die Verbindung aus dem Versuche I., nachdem sie bei 100° C. getrocknet worden war im bedeckten Tiegel geglüht, so verlor sie durch das erste Glühen 27,29 Proc. Beim ferneren Glühen im bedeckten Tiegel nahm das Geglühte an Gewicht zu, und die Gewichtszunahme war noch bedeutender, als das Glühen im offenen Tiegel so lange fortgesetzt wurde, bis keine Gewichtsveränderung mehr erfolgte. 0,722 Grm. des durch Glühen im bedeckten Tiegel erhaltenen Oxyds vermehrten sich bis zu 0,730 Grm. durch Glühen im bedeckten Tiegel und bis zu 0,734 Grm. durchs Glühen im offenen Tiegel. Durch Reduction vermittelst Wasserstoffgas gaben sie 0,542 Grm. metallisches Kobalt.

Das geglühte Oxyd bestand daher im Hundert

1) Pogg. Ann. Bd. 12, S. 88.

	im bedeckten Tiegel geglüht.	im offenen Tiegel geglüht.
Kobalt	74,25	73,84
Sauerstoff	25,75	26,16
	100,00.	100,00.

Die erste der beiden Verbindungen entspricht ungefähr der Zusammensetzung $2\dot{\mathrm{Co}}+\dddot{\overline{\mathrm{Co}}}$, die letzte aber ist $\dot{\mathrm{Co}}+\dddot{\overline{\mathrm{Co}}}$. Beide würden nach der Berechnung folgendermafsen zusammengesetzt seyn:

	$2\dot{\mathrm{Co}}+\dddot{\overline{\mathrm{Co}}}$.	$\dot{\mathrm{Co}}+\dddot{\overline{\mathrm{Co}}}$.
Kobalt	74,68	73,44
Sauerstoff	25,32	26,56
	100,00.	100,00.

Wurde die bis 150° C. erhitzte braune Verbindung aus dem Versuche I. geglüht, so erlitten beim ersten Glühen im bedeckten Tiegel 1,012 Grm. einen Verlust von 0,274 Grm. oder 27,075 Proc. Beim fortgesetzten Glühen im bedeckten Tiegel nahmen die erhaltenen 0,738 Grm. nach und nach bis zu 0,764 Grm. zu. Durch die Reduction vermittelst Wasserstoffgas wurde daraus 0,570 Grm. metallisches Kobalt erhalten.

Beim ersten Glühen im bedeckten Tiegel hatte sich fast reines Kobaltoxyd gebildet; beim fortgesetzten Glühen im bedeckten Tiegel war dasselbe bis zu der Verbindung $2\dot{\mathrm{Co}}+\dddot{\overline{\mathrm{Co}}}$ oxydirt worden. Die beim ersten und fortgegesetzten Glühen erhaltenen Oxyde waren folgendermafsen zusammengesetzt:

	Durch das erste Glühen.	Durch fortgesetztes Glühen.
Kobalt	77,23	74,61
Sauerstoff	22,77	25,39
	100,00.	100,00.

Wenn die bis zu 200° C. erhitzte Verbindung, welche aus Superoxydhydrat bestand, im verschlossenen Tiegel geglüht wurde, so verloren 0,677 Grm. desselben 0,034 Grm. oder 5,02 Proc. an Gewicht. Die erhaltenen 0,643 Grm.

veränderten sich durch ferneres Glühen an Gewicht nicht mehr. Durch Reduction mit Wasserstoffgas wurden daraus 0,470 Grm. metallisches Kobalt erhalten. Das durch Glühen erhaltene Oxyd bestand also im Hundert aus:

Kobalt	74,10
Sauerstoff	26,90
	100,00.

und war also $\dot{C}o + \dddot{C}o$, das bei einem anderen Versuche aus der kohlensauren Verbindung durch Glühen im offenen Tiegel erhalten wurde.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs man, wie ich schon vor langer Zeit bewiesen und auch oben bebemerkt hatte, nicht mit grofser Sicherheit darauf rechnen kann, durchs Glühen der Niederschläge, welche man aus Kobaltoxydauflösungen durch Fällung vermittelst Alkalien erhalten hat, ein Oxyd von einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten, und dafs es unumgänglich nothwendig ist, das geglühte Oxyd durch Reduction vermittelst Wasserstoffgas in metallisches Kobalt zu verwandeln, wenn man die richtige Menge des Metalls in demselben bestimmen will.

6. Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Nickeloxyd.

Die Verbindungen der Kohlensäure mit dem Nickeloxyd sind schon früher von Berthier[1]) und von Setterberg[2]) untersucht worden. Die Resultate beider stimmen indessen nicht mit einander überein. Aber auch die verschiedenen Versuche von Setterberg weichen von einander ab; er wurde zu der für die frühere Zeit merkwürdigen Aeufserung geführt, dafs die Zusammensetzung des Niederschlags, welcher in Nickeloxydauflösungen durch kohlensaures Alkali hervorgebracht wird, hauptsächlich von der Verdünnung der Flüssigkeit abhängig ist.

In den folgenden Versuchen wurde vollkommen reines

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* Bd. 13, S. 61.
2) Pogg. Ann. Bd. 19, S. 56.

schwefelsaures Nickeloxyd und kohlensaures Natron angewandt.

I. Jedes der beiden Salze wurde in sechs Theilen kalten Wassers gelöst, und die Auflösungen von gleichen Atomgewichten kalt mit einander vermischt. Es fand keine bemerkbare Kohlensäureentwicklung statt. Die von dem mit kaltem Wasser ausgewaschenen grünen Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthielt kein Nickeloxyd aufgelöst.

Wurde der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so brachte Chlorbaryum in der Auflösung eine sehr geringe Trübung hervor. Nach Entfernung aber der Baryterde durch Schwefelsäure und Fällung des Nickeloxyds durch Kalihydrat, enthielt der gut ausgewaschene Niederschlag noch eine Spur von Schwefelsäure. Man kann also aus einer schwefelsauren Lösung das Nickeloxyd durch Alkali nicht rein herausfällen.

Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Niederschlags war folgende:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Nickeloxyd	67,48	14,37	5	67,83
Kohlensäure	15,77	11,41	2	15,91
Schwefelsäure	0,21			
Wasser	16,54	14,70	5	16,26
	100,00.			100,00.

Die untersuchte Verbindung $2\dot{\mathrm{Ni}}\ddot{\mathrm{C}} + 3\dot{\mathrm{Ni}}\dot{\mathrm{H}} + 2\dot{\mathrm{H}}$ stimmt in der Zusammensetzung ziemlich mit einer überein, welche Setterberg aus einer concentrirten Nickelchloridauflösung durch zweifach-kohlensaures Kali, aber unter fortwährendem Sieden erhalten hat.

II. Jedes der beiden Salze wurde in 60 Theilen kalten Wassers gelöst, und die Lösungen von gleichen Atomgewichten kalt mit einander vermischt. Es wurde ohne Kohlensäureentwicklung ein voluminöser Niederschlag erhalten, der, bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Nickeloxyd	67,41	14,30	5	67,83
Kohlensäure	15,77	11,41	2	15,91
Schwefelsäure	0,63			
Wasser	16,19	15,16	5	16,26
	100,00.			100,00.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist also ganz dieselbe, wie die eines Niederschlags, der durch Vermischung concentrirter Auflösungen erzeugt worden ist. Es scheint daher, dafs die Verbindung $2\dot{Ni}\ddot{C}+3\dot{Ni}\dot{H}+2\dot{H}$ von einer gewissen Beständigkeit ist, und sich vorzugsweise bildet, so dafs also die oben angeführte Ansicht von Setterberg durch die Untersuchung der in der Kälte gefällten Niederschläge von kohlensaurem Nickeloxyd durch diese Versuche sich nicht bestätigt.

Die in der Kälte erhaltenen Fällungen von grüner Farbe bilden, wie die microscopische Besichtigung zeigt, wie die analogen Verbinbungen des Kobaltoxyds grofse nicht krystallinische Häute, in denen fein körnige Massen sich zeigen.

III. Beide Salze wurden wie bei dem Versuche I. in sechs Theilen Wassers, aber kochend aufgelöst, die kochenden Auflösungen mit einander vermischt, wobei eine sehr starke Kohlensäureentwicklung entstand, und so lange mit dem Kochen fortgefahren, bis diese Entwicklung nicht mehr zu bemerken war, worauf der Niederschlag mit heifsem Wasser ausgewaschen wurde. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt kein Nickeloxyd.

Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Niederschlags war folgende:

Nickeloxyd	68,06
Kohlensäure	14,31
Schwefelsäure	1,20
Wasser	16,43
	100,00.

Durchs Glühen der Verbidung wurden 68,23 Proc. Nickeloxyd erhalten, das aber etwas Schwefelsäure ent-

hielt. Die Menge der Schwefelsäure wurde bestimmt, indem zu der Auflösung einer gewogenen Menge der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure Chlorbaryum hinzugefügt wurde. Nach Entfernung der Baryterde durch Schwefelsäure wurden durch Fällung 68,06 Proc. Nickeloxyd erhalten, die aber noch eine Spur von Schwefelsäure enthielten.

Die Zusammensetzung weicht wenig von der der Verbindungen ab, die in der Kälte gefällt worden sind, jedoch enthält sie etwas weniger Kohlensäure, und würde gewiſs noch mehr davon verloren haben, wenn das Kochen länger würde fortgesetzt worden seyn.

IV. Die Salze wurden wie bei dem Versuche II. in 60 Theilen Wasser gelöst, aber die Lösungen kochend mit einander vermischt. Das Kochen wurde so lange fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung, die anfangs sehr stark war, aufgehört hatte. Der Niederschlag wurde mit heiſsem Wasser ausgewaschen. Er bildete nach dem Trocknen ein Pulver von dunkler grüner Farbe, als die in der Kälte gefällten Verbindungen, und besteht aus nicht so zusammengebackenen Massen, wie die heiſs gefällten analogen Niederschläge des Kobaltoxyds. Bei der microscopischen Besichtigung fand ich, daſs er nur aus nicht krystallinischen Häuten oder Massen bestand.

Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Niederschlags war:

		Sauerstoff.
Nickeloxyd	72,37	15,41
Kohlensäure	8,40	6,08
Schwefelsäure	2,25	1,35
Wasser	16,98	15,09
	100,00.	

Diese Verbindung unterscheidet sich wesentlich von allen vorher beschriebenen durch den geringen Gehalt an Kohlensäure, während der des Nickeloxyds und der des Wassers bedeutender geworden sind. Nimmt man aber auch an, daſs die Schwefelsäure mit dem Nickeloxyd als ein sehr basisches Salz ($\dot{N}i^3 \dddot{S}$) in der Verbindung enthalten

war, so findet zwischen dem übrig bleibenden Nickeloxyd, der Kohlensäure und dem Wasser kein einfaches Verhältnifs statt. Die untersuchte Verbindung ist daher wohl eine Mengung von mehren.

Obgleich daher beim Nickeloxyd eine ziemlich beständige Verbindung von neutralem kohlensaurem Nickeloxyd und Nickeloxydhydrat zu bestehen scheint, eine analoge, wie sie auch bei den Verbindungen des kohlensauren Kobaltoxyds mit Kobaltoxydhydrat sich bildet, so wird dieselbe doch durch die chemische Masse des Wassers aber nur bei erhöhter Temperatur zersetzt, und Kohlensäure ausgetrieben, während Wasser aufgenommen wird.

Die Einwirkung der Lösung von zweifach-kohlensauren Alkalien auf Nickeloxydauflösungen giebt ähnliche interessante Resultate, wie die auf Kobaltoxydauflösungen.

Wird die Auflösung des schwefelsauren Nickeloxyds mit einem Ueberschufs einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali zersetzt, so entsteht ein hellgrüner voluminöser Niederschlag, der erst nach mehreren Tagen sich senkt. Nach Verlauf einiger Wochen erzeugen sich in demselben vom Boden und von den Wänden des Glases aus Krystalle von ziemlicher Gröfse und von dunkelgrüner Farbe, und zwar von derselben Farbe, wie sie auch das krystallisirte schwefelsaure Nickeloxyd besitzt. Sie vermehren sich mit der Zeit; ihre Bildung hört aber nach ungefähr 2 Monaten auf. In dieser Zeit hat sich der gröfsere Theil des voluminösen Niederschlags nicht verändert; er umhüllte die entstandenen Krystalle aber so, dafs sie nicht gut von ihm gereinigt werden konnten, zumal da sie nicht mit Wasser abgespült werden durften, indem sie eben so wie die der analogen Kobaltoxydverbindung (S. 554) durch Einwirkung des Wassers leicht zersetzt worden wären. Die Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren noch Nickeloxyd enthielt, wurde daher abgegossen, und der voluminöse Niederschlag mit einer concentrirten Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali so lange abgespült, bis die Kry-

stalle ganz rein erhalten wurden. Dadurch veränderten sie sich nicht; sie wurden darauf möglichst gut zwischen Fliefspapier getrocknet.

Die Krystalle bildeten kleine rhombische Prismen von 109° 2″ (nach den Messungen meines Bruders) mit schwach abgestumpften Seitenkanten. Die Endkrystallisation war überall nicht deutlich, so dafs nicht ausgemacht werden konnte, ob die Krystalle ein- und einaxig, oder zwei- und eingliedrig waren. Sie waren frei von jeder Spur von Schwefelsäure.

Im lufttrocknen Zustande untersucht zeigten sie folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Nickeloxyd	25,23	5,37	2	25,01
Kali	15,92	2,70	1	15,70
Kohlensäure	28,24	20,54	4	29,31
Wasser	30,61	27,21	10	29,98
	100,00.			100,00.

Dieses merkwürdige Salz ist ganz dem oben S. 554 erwähnten Kobaltoxydsalze in der Zusammensetzung gleich, das aber nicht im reinen sondern schon in einem durch Wasser etwas zersetzten Zustande untersucht wurde. Beide Verbindungen sind dem bekannten Salze aus zweifach-kohlensaurem Kali und kohlensaurer Magnesia analog, das Berzelius schon vor mehr als 30 Jahren dargestellt und untersucht hat. Er sowohl als Deville, der vor kurzer Zeit die Analyse wiederholt hat, geben im Magnseiasalze nur 9 Atome Wasser an; die so eben angeführte Analyse des Nickeloxydsalzes zeigt, dafs es 10 Atome Wasser enthielt, wenn man nicht annehmen will, dafs eine bedeutende Menge von anhängender Feuchtigkeit im untersuchten Salze vorhanden war. Deville, der das Nickeloxydsalz in neuster Zeit ebenfalls dargestellt und untersucht hat, giebt darin auch nur 9 Atome Wasser an. Er erhielt bei zwei Versuchen 27,9 und 27,8 Proc. Wasser, was mit der be-

berechneten Zusammensetzung, wenn man 9 Atome Wasser im Salze annimmt, genau übereinstimmt.

Die Krystalle des Salzes verlieren bei 100° C. getrocknet 32,70 Proc. an Gewicht. Sie behalten dabei noch ihre Form, werden aber durchs Trocknen gelblich und undurchsichtig. Aufser dem Wassergehalte verlieren sie also durchs Trocknen auch etwas Kohlensäure. Durchs Glühen erleiden sie einen Gewichtverlust von 51,15 Proc.; es wird dadurch also das Wasser und $\frac{3}{4}$ der Kohlensäure verjagt, so dafs eine Mengung von einfach-kohlensaurem Kali und von Nickeloxyd zurückbleibt.

Deville hat eine Verbindung des kohlensauren Nickeloxyds mit einfach-kohlensaurem Kali dargestellt und untersucht. Sie hat die Zusammensetzung $\dot{K}\ddot{C} + \dot{Ni}\ddot{C} + 4\dot{H}$.

Wird die Auflösung des schwefelsauren Nickeloxyds durch einen Ueberschufs einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man einen hellgrünen, sehr voluminösen Niederschlag, der selbst in einer Zeit von 8 Wochen seine Beschaffenheit nicht verändert, nicht dichter wird, und keine Krystalle absondert, wodurch er sich wesentlich von dem unterscheidet, der durch zweifach-kohlensaures Kali hervorgebracht wird. Er wurde nach dem Filtriren nicht ausgewaschen, sondern zwischen Fliefspapier trocken geprefst. So stellte er dann ein grünes Pulver dar, das bei der microscopischen Besichtigung aus nicht krystallinischen Häuten bestand, und nicht aus kleinen Kügelchen, wie die auf ähnliche Weise entstandenen Kobaltoxydniederschläge (S. 555). Die Verbindung wurde im lufttrocknen Zustand und nach dem Trocknen bei 100° C. der Untersuchung unterworfen.

Im lufttrocknen Zustand war die Zusammensetzung derselben folgende:

Nickel-

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Nickeloxyd	42,56	9,07	6	42,42
Natron	3,59	0,92	½	2,94
Kohlensäure	20,57	14,96	5	20,72
Schwefelsäure	0,52	0,31		
Wasser	32,76	29,12	20	33,92
	100,00.			100,00.

Die Verbindung ist nicht ein vollständig neutrales kohlensaures Nickeloxyd. Wenn man annimmt, dafs schwefelsaures Natron mit ihr gemengt und kohlensaures Natron entweder ebenfalls mit ihr gemengt, oder mit einem Theile des kohlensauren Nickeloxyds verbunden ist, so enthält sie weniger als 5 Atome $\dot{Ni}\ddot{C}$ gegen 1 Atom $\dot{Ni}\dot{H}$.

Wird die Verbindung bei 100° C. getrocknet, so verliert sie sehr viel Wasser und auch etwas Kohlensäure. Sie zeigte dann folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Nickeloxyd	54,67	11,65	7	55,98
Natron	4,42	1,13	½	3,32
Kohlensäure	22,76	16,55	5	23,44
Schwefelsäure	0,66	0,39		
Wasser	17,49	15,55	9	17,26
	100,00.			100,00.

Wenn man auf das schwefelsaure und kohlensaure Natron keine Rücksicht nimmt, so sind in dieser Verbindung gegen 5 Atome des neutralen kohlensauren Nickeloxyds 2 Atome Nickeloxydhydrat enthalten.

Jedenfalls ist diese Verbindung in der Zusammensetzung von der verschieden, welche durch zweifach-kohlensaures Natron in Kobaltauflösungen hervorgebracht wird, von welcher sie sich auch bei der microscopischen Besichtigung wesentlich unterscheidet.

Déville hat eine krystallinische Verbindung dargestellt, welche die Zusammensetzung $\dot{Na}\ddot{C}+\dot{Ni}\ddot{C}+10\dot{H}$ hat.

Bei höheren Temperaturen als bei 100° C. oxydirt sich das Nickeloxyd, nachdem es seine Kohlensäure verloren hat, zum Theil zum Superoxyd und wird dadurch schwarz. Die Versuche wurden mit dem kohlensauren Nickeloxyd des Versuches I. angestellt.

Nachdem die bei 100° C. getrocknete Verbindung bis zu 150° erhitzt wurde, hatte sie nur etwas Kohlensäure verloren; es war aber noch kein Superoxyd gebildet worden; denn sie löste sich ohne die mindeste Chlorentwicklung in Chlorwasserstoffsäure auf. Die Zusammensetzung war folgende:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Nickeloxyd	70,37	15,00	3	69,68
Kohlensäure	14,04	10,21	1	13,61
Wasser	15,59	13,86	3	16,71
	100,00			100,00.

Die Menge des Wassers ist nach der berechneten Zusammensetzung gegen die des Nickeloxyds dieselbe geblieben, wie in der bei 100° C. getrockneten; in der Wirklichkeit aber ist die Menge desselben um etwas geringer geworden, denn die gefundene Zusammensetzung wird besser durch die Formel $4\dot{N}i\ddot{C} + 8\dot{N}i\dot{H} + 3\dot{H}$ als durch $\dot{N}i\ddot{C} + 2\dot{N}i\dot{H} + \dot{H}$ ausgedrückt.

Wird die Verbindung aber bis zu 200° C. erhitzt, so bekommt sie eine schwärzliche Farbe durch Bildung von etwas Superoxyd. Wird sie dann durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so entwickelt sie aber noch eine grofse Menge von Kohlensäure, die indessen nach Chlor riecht.

Sehr bedeutend ist indessen die Menge des letzteren und also auch die des Superoxyds in der erhitzten Verbindung in keinem Falle. Nimmt man darauf keine Rücksicht, und hält man das durch Chlorwasserstoffsäure entbundene Gas für Kohlensäure, so ist die Zusammensetzung der erhitzten Verbindung:

		Sauerstoff.	At.	Berechnete Zusammensetzung.
Nickeloxyd	73,61	15,68	13	74,28
Kohlensäure	13,37	9,72	4	13,39
Wasser	13,02	11,57	9	11,43
	100,00.			100,00.

Die wahrscheinliche Zusammensetzung ist, da in der Verbindung etwas Superoxyd enthalten war, wohl $\dot{Ni}\ddot{C} + 2\dot{Ni}\dot{H}$, so dafs durch die gröfsere Erhitzung nur Wasser fortgegangen ist, und sich etwas Superoxyd gebildet hat.

Wird aber die Temperatur bis auf 300° C. vermehrt, so geht alle Kohlensäure in kurzer Zeit, aber nicht die ganze Menge des Wassers fort, und das Pulver nimmt eine ganz schwarze Farbe an. Mit verdünnter Schwefelsäure wurde daraus keine Kohlensäure entwickelt, aber die Gegenwart des Wassers zeigt sich, wenn es in einem Reagensglase erhitzt wird.

Das schwarze Pulver wurde in einer kleinen Retorte schwach geglüht, und das fortgehende Wasser durch eine Röhre mit Chlorcalcium geleitet. Der Gewichtsverlust der Verbindung entsprach genau der Gewichtszunahme des Chlorcalciums. Beim Glühen in der Retorte war daher aus dem Superoxyd kein Sauerstoff ausgetrieben worden, es hatte nur sein Wasser verloren; die schwarze Farbe desselben war nicht verändert worden. Der Nickelgehalt ergab sich aus einer anderen Menge durch Reduction vermittelst Wasserstoffgas.

Die Zusammensetzung der bei 300° C. erhaltenen schwarzen Verbindung war nach diesen Versuchen folgende:

		At.	Berechnete Zusammensetzung.
Nickel	75,35	8	74,48
Sauerstoff	22,00	9	22,68
Wasser	2,65	1	2,84
	100,00.		100,00.

Die rationelle Zusammensetzung ist:

6 At. Nickeloxyd	70,98
1 At. Nickelsuperoxyd	26,18
1 At. Wasser	2,84
	100,00.

oder $6\dot{\text{Ni}} + \dot{\bar{\text{H}}} + \dddot{\text{Ni}}$, welche Verbindung durch nicht zu starkes Glühen nur das Wasser, aber keinen Sauerstoff verliert.

(Fortsetzung folgt.)

V. *Ueber die zehnjährige Periode, welche sich in der Gröfse der täglichen Bewegung der Magnetnadel darstellt; von Dr. Lamont.*

Die merkwürdigen Versuche von Faraday, welche die Erklärung der täglichen Bewegung der Magnetnadel bezwecken und in Aussicht stellen, haben mir Veranlassung gegeben die Eigenthümlichkeiten dieser Bewegung genauer zu prüfen, und die dabei sich darstellenden charakteristischen Thatsachen näher in Betracht zu ziehen.

Unter diesen Thatsachen kommt nun eine vor, die Niemand bisher, wie ich glaube, gehörig erkannt oder hervorgehoben hat, die aber zugleich so wesentlich scheint, dafs sie bei einer Theorie der täglichen Variationen nicht unbeachtet bleiben darf.

Die Gröfse der Declinations-Variationen hat eine zehnjährige Periode, so zwar, dafs sie mit regelmäfsigem Uebergange fünf Jahre im Zunehmen, und fünf Jahre im Abnehmen begriffen ist.

Die magnetische Declination ist bei uns am kleinsten ungefähr um 8 Uhr Morgens, und am gröfsten um 1 Uhr Nachmittags: zieht man demnach den Stand um 8 Uhr von dem Stande um 1 Uhr ab, so stellt der Unterschied *die*

Gröfse der täglichen Bewegung dar. Aus den stündlichen Beobachtungen, welche an der hiesigen Sternwarte seit dem Monat August 1840 angestellt worden sind, ergiebt sich nun für die einzelnen Monate die *Gröfse der täglichen Bewegung* wie folgt:

Jahr und Monat.		Gröfse der tägl. Bewegung.	Jahr und Monat.		Gröfse der tägl. Bewegung.
1840.	August	+ 10′,63	1843.	Januar	+ 3′,82
	September	10,97		Februar	4,08
	October	7,72		März	6,87
	November	4,40		April	9,71
	December	3,51		Mai	9,24
1841.	Januar	3,72		Juni	10,14
	Februar	5,13		Juli	9,57
	März	8,43		August	10,08
	April	11,49		September	8,81
	Mai	11,47		October	6,82
	Juni	11,49		November	3,82
	Juli	10,07		December	2,79
	August	9,86	1844.	Januar	2,81
	September	8,78		Februar	3,43
	October	6,82		März	6,95
	November	3,71		April	9,53
	December	2,89		Mai	8,42
1842.	Januar	3,65		Juni	8,88
	Februar	4,74		Juli	8,38
	März	8,34		August	9,28
	April	10,33		September	8,23
	Mai	9,31		October	6,54
	Juni	9,78		November	3,94
	Juli	8,38		December	2,98
	August	9,03	1845.	Januar	2,20
	September	7,72		Februar	4,69
	October	7,05		März	8,26
	November	3,86		April	11,93
	December	2,81		Mai	10,88

Jahr und Monat.		Gröfse der tägl. Bewegung.	Jahr und Monat.		Gröfse der tägl. Bewegung.
1845.	Juni	+ 10',73	1848.	April	+ 14',56
	Juli	9,44		Mai	14,22
	August	10,42		Juni	13,80
	September	8,82		Juli	14,67
	October	7,34		August	15,40
	November	4,49		September	14,00
	December	8,34		October	10,30
1846.	Januar	3,30		November	5,78
	Februar	6,94		December	3,53
	März	9,53	1849.	Januar	7,27
	April	12,27		Februar	8,42
	Mai	12,58		März	14,08
	Juni	11,21		April	16,86
	Juli	11,37		Mai	13,67
	August	11,49		Juni	13,86
	September	10,39		Juli	12,57
	October	7,82		August	11,54
	November	5,66		September	10,79
	December	3,22		October	9,12
1847.	Januar	3,30		November	5,41
	Februar	6,35		December	4,09
	März	9,85	1850.	Januar	5,98
	April	12,43		Februar	8,84
	Mai	11,81		März	12,15
	Juni	11,76		April	14,32
	Juli	10,94		Mai	14,05
	August	12,87		Juni	13,39
	September	12,06		Juli	12,53
	October	11,53		August	12,68
	November	7,06		September	12,64
	December	4,70		October	9,04
1848.	Januar	6,52		November	6,20
	Februar	9,01		December	3,45
	März	11,96.			

Um eine bessere Uebersicht zu erlangen, wollen wir die Jahresmittel zusammenstellen, dann auch die drei ersten

und drei letzten Monate des Jahres als *Winter*- und die übrigen als *Sommerhalbjahr* vereinigen. Wir erhalten auf solche Weise folgende Tabelle:

Gröfse der täglichen Bewegung.

Jahr.	Jahresmittel.	Winter.	Sommer.
1841.	7',82	5',12	10',53
1842.	7,08	5,07	9,09
1843.	7,15	4,70	9,59
1844.	6,61	4,44	8,79
1845.	8,13	5,89	10,37
1846.	8,81	6,08	11,55
1847.	9,55	7,63	11,98
1848.	11,15	7,85	14,44
1849.	10,64	8,06	13,21
1850.	10,44	7,61	13,27.

Der blofse Anblick dieser Tabelle zeigt, dafs bei der Gröfse der täglichen Bewegung *ein periodisches Zu- und Abnehmen* stattfindet. Ich habe nach der von Sir J. Herschel in ähnlichen Fällen angewendeten graphischen Methode eine Curve verzeichnet, welche bei regelmäfsiger Krümmung möglichst nahe durch die Endpunkte der einzelnen Ordinaten geht, und finde 1843, 5 als Epoche des Minimums, und 1848, 5 als Epoche des Maximums.

Kurz vor Anfang der Beobachtungsreihe mufs ein Maximum statt gefunden haben. Um die Epoche dieses Maximums zu ermitteln, wollen wir die Göttinger Beobachtungen zu Hülfe nehmen. Wird aus den in den »Resultaten des magnetischen Vereins« bekannt gemachten monatlichen Daten die Gröfse der Bewegung für die einzelnen Jahre, dann für Sommer und Winter abgeleitet, so ergeben sich folgende Zahlen:

Gröfse der täglichen Bewegung.

Jahr.	Jahresmittel.	Sommer.	Winter.
1834.	—	—	10',39
1835.	9',57	7',02	12,13
1836.	12,34	8,78	15,90
1837.	12,27	9,39	15,15

Gröfse der täglichen Bewegung.

Jahr.	Jahresmittel.	Winter.	Sommer.
1838.	12',74	9',05	16',42
1839.	11,03	8,01	14,05
1840.	9,91	7,33	12,50
1841.	8,70	6,12	11,27.

Aus diesen Zahlen nehme ich nun ab, unter Anwendung der oben bereits bezeichneten Methode, dafs das Maximum um 1837, 5 stattgefunden habe.

Gehen wir nun weiter zurück, so finden wir unter den vorhandenen Beobachtungsreihen nirgends einen Anhaltspunkt bis 1820: mit diesem Jahre endigt sich die siebenjährige Beobachtungsreihe, welche Oberst Beaufoy in Bushy Heath angestellt hat, und woraus für unseren Zweck eine fernere Bestimmung abgeleitet werden kann. Die Gröfse der Bewegung für die einzelnen Monate ergiebt sich aus Beaufoy's Beobachtungen wie folgt:

Jahr und	Monat.	Gröfse der tägl. Bewegung.	Jahr und	Monat.	Gröfse der tägl. Bewegung.
1813.	April	11',90	1814.	October	7',62
	Mai	8,87		November	4,28
	Juni	9,70		December	2,57
	Juli	8,53	1815.	Januar	3,43
	August	7,57		Februar	6,67
	September	6,77		März	8,85
	October	7,20		April	11,68
	November	2,70		Mai	10,52
	December	2,47		Juni	11,12
1814.	Januar	3,97		Juli	9,90
	Februar	6,13		August	8,10
	März	8,65		September	7,05
	April	11,00	1817.	April	12,85
	Mai	9,02		Mai	10,25
	Juni	9,63		Juni	11,08
	Juli	10,25		Juli	10,87
	August	9,58		August	11,58
	September	8,73		September	8,57

Jahr und Monat.		Gröfse der tägl. Bewegung.	Jahr und Monat.		Gröfse der tägl. Bewegung.
1817.	October	9',67	1819.	Juni	10',22
	November	6,10		Juli	9,68
	December	3,98		August	10,27
1818.	Januar	5,92		September	9,10
	Februar	6,48		October	6,68
	März	8,32		November	6,02
	April	10,73		December	3,85
	Mai	9,52	1820.	Januar	3,80
	Juni	11,40		Februar	5,80
	Juli	10,58		März	8,77
	August	11,30		April	9,85
	September	10,88		Mai	9,43
	October	8,03		Juni	9,43
	November	8,28		Juli	10,32
	December	4,27		August	9,58
1819.	Januar	4,20		September	9,22
	Februar	5,63		October	8,55
	März	8,40		November	5,25
	April	10,55		December	3,52
	Mai	8,67			

Die jährlichen und halbjährigen Mittel sind wie folgt:

Gröfse der täglichen Bewegung.			
Jahr.	Jahresmittel.	Winter.	Sommer.
1813.	—	—	8',89
1814.	7',62	5',54	9,70
1815.	—	—	9,73
1816.	—	—	—
1817.	—	—	10,87
1818.	8,81	6,88	10,74
1819.	7,77	5,80	9,75
1820.	7,79	5,95	9,64.

Hieraus läfst sich nun entnehmen, dafs ein Maximum im Jahre 1817 stattgefunden hat.

Um weitere Data zu gewinnen müssen wir auf die Beobachtungen von Gilpin und Cassini zurückgehen. Ersterer

beobachtete von 1786 bis 1805 in dem Sitzungssaale der königl. Societät in London: der Benutzung seiner Resultate stellen sich indefs zwei Umstände entgegen; einmal, dafs sie unvollständig sind und in einem Jahre oft 6 bis 7 Monate fehlen, dann auch, dafs der angewendete Compafs nicht besonders zuverläfsig gewesen zu seyn scheint. Gilpin hat zwar immer wiederholte Beobachtungen gemacht, um die Unsicherheit der Ablesungen möglichst zu beseitigen, unterdessen wird man gegen die Angaben einer Nadel, die, wenn sie in Schwingungen versetzt wurde und wieder zur Ruhe kam, »*bisweilen* 8 *oder* 10 *Minuten oder wohl noch mehr*« vom früheren Stande abwich, immerhin einiges Mifstrauen hegen dürfen [1]). Von 1795 bis 1805 kommen die Solstitional-Monate Juni und December, dann die Aquinoctial-Monate März und September vor: ich habe sie, sowie das Mittel aller vier Monate, in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Gröfse der täglichen Bewegung.		
Jahr u. Monat.	(Juni u. Dec.)	(März u. Sept.)	Mittel.
1795.	6′,5	8′,7	7′,6
1796.	7,4	8,6	8,0
1797.	8,3	7,5	7,9
1798.	6,9	8,3	7,6
1799.	7,1	7,6	7,3
1800.	7,0	7,3	7,1
1801.	6,6	9,4	8,0
1802.	7,2	9,2	8,2
1803.	7,8	10,6	9,2
1804.	7,5	9,6	8,5
1805.	8,5	8,7	8,6

Diese Zahlen unterstützen die Hypothese, welche ich oben entwickelt habe, keineswegs; eine entschiedene Periode zeigt sich darin gar nicht.

1) »*Sometimes the needle would be extremely consistent with itself so as to return exactly to the same point, however often it might have been drawn aside; at other times it varied* 2 *or* 3′ *sometimes* 8 *or* 10′ *or even more.*« *Philosoph. Transact.* 1806 *p.* 398.

Anders verhält es sich mit den Beobachtungen von Cassini, die zwei Jahre früher anfangen als jene von Gilpin, und nur bis 1788 fortgesetzt worden sind. Die Aufzeichnungen wurden am 4., 12., 20. und 28. eines jeden Monats gemacht, und geben folgende Resultate:

Jahr und Monat.		Gröfse der tägl. Bewegung.	Jahr und Monat.		Gröfse der tägl. Bewegung.
1784.	Januar	8',77	1786.	Juli	15',82
	Februar	8,97		August	15,72
	März	10,72		September	15,65
	April	11,16		October	16,82
	Mai	12,22		November	10,24
	Juni	11,44		December	10,82
	Juli	10,03	1787.	Januar	14,30
	August	10,81		Februar	15,13
	September	11,71		März	18,19
	October	9,11		April	16,03
	November	6,23		Mai	14,58
	December	4,46		Juni	14,72
1785.	Januar	6,50		Juli	17,93
	Februar	7,19		August	18,80
	März	9,82		September	15,92
	April	10,99		October	13,40
	Mai	14,49		November	12,09
	Juni	11,75		December	10,58
	Juli	11,74	1788.	Januar	10,20
	August	13,49		Febrar	10,65
	September	14,35		März	16,87
	October	12,22		April	20,51
	November	9,25		Mai	16,88
	December	7,84		Juni	15,00
1786.	Januar	10,27		Juli	12,09
	Februar	10,68		August	11,71
	März	15,41		September	13,59
	April	17,06		October	12,09
	Mai	14,62		November	11,75
	Juni	14,89		December	10,42

Berechnet man daraus, wie wir es oben für die übrigen Beobachtungen gethan haben, die Jahresmittel, dann die Mittel für das Sommer- und Winterhalbjahr, so erhält man folgende Tabelle:

Gröfse der täglichen Bewegung.

Jahr.	Jahresmittel.	Winter.	Sommer.
1784.	9′,65	8′,04	11′,22
1785.	10,80	8,80	12,80
1786.	14,00	12,37	15,62
1787.	15,14	13,95	16,33
1788.	13,48	12,00	14,96.

Hieraus ersieht man wieder das Vorhandenseyn einer regelmäfsigen Periode, mit einem Maximum ungefähr um 1786, 5.

Stellt man die sämmtlichen bisher gewonnenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dafs wir vier Beobachtungsreihen aus verschiedenen Zeiten und Orten besitzen, die alle ein periodisches Zu- und Abnehmen der täglichen Bewegung der Declinationsnadel anzeigen. Die Maxima fallen auf folgende Jahre:

1848, 5
1837, 5
1817
1786, 5.

Nimmt man die erste und letzte Bestimmung als Grundlage an, so findet man die Länge der Periode $= 10\frac{1}{3}$ Jahre, und die eben angeführten Maxima hätten hiernach auf folgende Jahre treffen sollen:

1848, 5
1838, 2
1817, 5
1786, 5.

Die Uebereinstimmung mit der wirklichen Beobachtung ist vollkommen genügend.

Um ferner zu zeigen, wie weit die obige Hypothese die beobachtete Zu- und Abnahme darzustellen geeignet

ist, will ich für die Periode die einfachste Form wählen, nämlich:

$$a + b \sin\left(c + n \frac{360^\circ}{10\frac{1}{3}}\right).$$

Nimmt man nach den Münchener Beobachtungen an, dafs ein Maximum um 1848, 5 stattgefunden habe, und berechnet man die übrigen Constanten aus den zur Zeit des Maximums und Minimums beobachteten Werthen, so ergiebt sich für die Gröfse der jährlichen Bewegung folgender Ausdruck:

$$8',70 + 2',1 \sin(72^\circ,58 + n\,34^\circ,84)$$

wo n die Anzahl der Jahre von 1848 anfangend bedeutet. Wird die hiernach berechnete Gröfse der täglichen Bewegung mit den obigen Beobachtungen verglichen, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Jahr.	Berechnete tägliche Bewegung.	Abweichung der Beobachtung.
1841.	9',01	+ 1',19
1842.	7,26	+ 0,18
1843.	6,64	— 0,51
1844.	6,77	+ 0,16
1845.	7,59	— 0,54
1846.	8,80	— 0,01
1847.	9,98	+ 0,43
1848.	10,70	— 0,45
1849.	10,70	+ 0,06
1850.	9,98	— 0,56.

In Göttingen ist die tägliche Bewegung um $\frac{1}{10}$ gröfser als in München; vermindert man die oben gegebenen Resultate der Göttinger Beobachtungen um den oben erwähnten Betrag, und vergleicht sie mit unserer Formel, so erhält man folgende Zahlen:

Jahr.	Berechnete tägliche Bewegung.	Abweichung der Beobachtung.
1835.	7',97	— 0',65
1836.	9,22	— 1,89
1837.	10,29	— 0,75
1838.	10,79	— 0,68
1839.	10,53	+ 0,60
1840.	9,62	+ 0,70.

Wäre es meine Absicht gewesen, eine möglichst genaue Darstellung der beobachteten Zahlen durch eine periodische Function zu geben, so hätte es keine Schwierigkeit gehabt, theils durch geeignete Wahl der Function selbst, theils durch genauere Bestimmung der Werthe der Constanten diesen Zweck *vollkommen* zu realisiren. Durch eine solche Arbeit ist aber wohl für jetzt kein entsprechender Nutzen zu erlangen. Wir bedürfen vorerst einer viel länger fortgesetzten Beobachtungsreihe. Deshalb habe ich mich oben mit derjenigen Approximation begnügt, die nöthig schien, um vorläufig *das Vorhandenseyn einer Periode* nachzuweisen.

Es dürfte nicht unzweckmäfsig seyn hier zu erinnern, dafs die tägliche Bewegung, wie ich bei einer früheren Gelegenheit gezeigt habe, aus *zwei* ganz verschiedenartigen Theilen, — aus einer *Polar-Welle* und einer *Aequatorial-Welle* — besteht. Bei weiterer Ausführung der obigen Untersuchung wird es vor Allem nöthig seyn, diese zu trennen durch Vergleichung der am Aequator und in höheren Breiten gemachten Beobachtungen. Dafs beide Theile zugleich einer periodischen Zu- oder Abnahme unterliegen, ist mir nicht wahrscheinlich.

Schliefslich will ich noch bemerken, dafs auch die tägliche Bewegung der Horizontal-Intensität einer beträchtlichen Aenderung unterliegt: ob dieselbe Periode, wie bei der Declination, stattfindet, habe ich noch nicht ermittelt; an unseren Beobachtungen sind ziemlich umständliche und weitläufige Reductions-Arbeiten vorzunehmen, ehe sie in obiger Hinsicht eine Entscheidung gewähren können.

München, Ende September 1851.

VI. *Notiz über Hrn. von Bibra's Beobachtungen der Meerestemperatur im atlantischen und stillen Ocean; mitgetheilt von Herm. Schlagintweit.*

Hr. von Bibra gestattete mir die Durchsicht und Bearbeitung der ausführlichen meteorologischen Beobachtungsjournale, welche er auf der Reise nach Peru und zurück über die Temperatur der Luft und des Meeres, über den Barometerstand etc. mit grofser Sorgfalt und Pünktlichkeit führte. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich zunächst auf die Bestimmungen der Temperatur an der Oberfläche des Meeres.

Sie wurden von 53° nördl. Br. bis zu 56° südl. Br. im atlantischen Ocean, von 56° südl. Br. bis 12° südl. Br. im stillen Ocean ausgeführt. Die Zeit der täglichen Beobachtung war 9 Uhr Morgens. (Thermometer nach Réaumur; Längen von Greenwich.)

Die Berechnung der mittleren Werthe ergiebt folgende Resultate:

1. Von 50° bis 40° N. Br. war die Temperatur, bei einer mittleren Länge von 6° W., anfangs Mai 1849 9° R.; bei einer mittleren Länge von 25° W. war sie in der zweiten Hälfte des Juni (1850) 14° R.

2. In der Guineaströmung, von der Breite Lissabons bis zum grünen Vorgebirge, bei einer mittleren Länge von 18° westlich war die Temperatur (Mitte Mai) 15,8° R., was mit der Temperatur, die für diesen Strom gewöhnlich angenommen wird, sehr gut übereinstimmt.

3. Für westlichere Theile ergab sie (auf der Rückreise vom 4. bis 17. Juni 1850), zwischen 40° und 20° N. B. und 40° W. L., 18° R., hier vorzüglich durch den Gulfstrom erhöht.

4. Eine *mittlere* Temperatur von 21°,5 erstreckte sich bei einer Länge von 30° W. von 10° nörd. bis 20° südl. Breite; aber bei einer mittleren Länge von 35° W. erstreckte sie sich von 20° nördl. bis 20° südl. Breite; die

Zeit der Beobachtung war beide Male Mai und Juni (1849 und 1850). Die einzelnen Beobachtungen zeigten ungemein geringe Unterschiede, besonders innerhalb der Breiten von 10° nördl. bis 10° südl.; in dieser Region ist überhaupt, wie Arago [1]) zeigte, die Temperatur sowohl des atlantischen als des stillen Oceans fast dieselbe. Die gröfsten Differenzen, welche auf Hrn. von Bibra's Reise zwischen 10° nördl. und 10° südl. vorkommen, waren 1849 Min. 20,5 Max. 22,4; 1850 Min. 22,0 Max. 23,0. Die tägliche Periode zeigt bekanntlich in den tropischen Meeren noch weit kleinere Unterschiede [2]).

5. Die Linie der gröfsten Meereswärme im atlantischen Meere beginnt an der Westküste Afrika's nur wenig nördlich vom Aequator, hebt sich längs der Nordküste Südamerikas bis zu 12° Breite und übersteigt im Meerbusen von Mexico selbst den nördlichen Wendekreis. Die vorliegenden Beobachtungen ergeben die höchsten Temperaturen an folgenden Punkten [3]):

1849 (26. Mai) 22,3° bis 4° 24′ N. B. 20° 23′ W. L.
(4. Juni) 22,4° bis 2° 41′ S. B. 26° 50′ W. L.
1850 (25—27. Mai) 23,0° von 3° bis 6° N. B. 33° W. L.

Die Temperatur war stets *über* 22° R.

1849 von 5° N. bis 5° S. Breite
1850 » 11° N. » 12° S. »

Die Wärme des Meeres in den Tropen wird nach Hrn. Alex. von Humboldt's Untersuchungen [4]) nahe gleich

1) *Compt. rend.* 1840 *vol. XI. pt.* 2de *p.* 310. Nach den Beobachtungen von de Tessan am Bord der Fregatte Venus.

2) Alex. von Humboldt fand die Differenzen zwischen Beobachtungen am Mittage und um Mitternacht 0,61° R.; die geringste war 0,16°, die gröfste 0,96° R. *Voy. aux Reg. equin. t. III, ch.* 29 *p.* 523.

3) Bei meinen Seereisen durch den atlantischen Ocean wurde dieses Maximum in folgenden Breiten betrachtet: Churruca und Rodmann fanden es 6° N. (October); Lamarch 9° 57′ N. (October), Quevedo 2° 1′ S. (März); Davy 4° 2′ N. und später zwischen 1° 24′ und 4° 13′ N. Obercrombie 8° 55′ (Juni). Kämtz, Lehrb. der Meteor. II. Bd. S. 115.

4) *Rélation historique III. p.* 513—522. Sie betrug im Mittel aus sehr vielen Beobachtungen 22,16° R.

gleich 22° R. gesetzt; Hr. von Humboldt selbst fand als absolutes Maximum 23,5° R. in der Südsee [1]).

6. Zwischen 20° und 40° S. betrug die Temperatur des Meeres auf der Reise von 1849, anfangs Juli, 14,6°, auf der Rückreise, 1850 Mai, 16°, grofse Unregelmäfsigkeiten zeigten sich besonders in der Nähe der Mündung des La Plata-Stromes.

Vom 47° S. um das Cap Hoorn bis wieder zum 47° S. Breite zurück, ergab sich im Juli 1849 4,4° R., im April 1850 5,9° R.; am Cap Hoorn selbst war die niedrigste Temperatur, die beobachtet wurde, 4° R., Juli 1849, bis 56° S. Breite.

Die Temperatur des peruanischen Küstenstromes war von 47° bis 30° S. Br. 8,9° im Mittel (für die Breite von Valparaiso wird sie gewöhnlich 9,2° R. gesetzt); in der Nähe von Callao war seine Temperatur 14,3° R. anfangs März. Das *Jahresmittel* ist gewöhnlich = 14,5 gesetzt.

10 bis 15° westlicher, wo auch die Jahresthermen für die Lufttemperatur nach Süden gerichtete Scheitel zeigen, wo es also in gleicher Breite wärmer ist, war auch die Temperatur des Meeres viel höher. Sie betrug (in der Breite zwischen Callao und Valparaiso) vom 12 bis 30° S. Br. 18,6° R., vom 30 bis 47°, etwa grade 13,3° R. (März und April 1850).

VII. *Das Breithaupt'sche Mineral „Plakodin" wahrscheinlich ein Hüttenproduct; von Dr. Schnabel,*

Director der Realschule in Siegen.

Im 53. Band dieser Annalen (S. 631. Jahrg. 1841) machte der Hr. Prof. A. Breithaupt ein neues Mineral unter dem Namen „Plakodin" bekannt. Er erhielt dasselbe durch

1) *Asie centrale.* Deutsche Ausg. II. S. 218.

einen in Freiberg studirenden Bergbeflissenen Horstmann aus Elberfeld, dessen Vater Mitbesitzer von Kobaltgruben und des Blaufarbenwerkes in Horst a. d. Ruhr war; angeblich hatte ein Beamter dieses Werkes bei der Anlieferung von Kobalterzen die Kryställchen bemerkt und für die Wissenschaft gerettet. Dem Wunsche des Hrn. Breithaupt, das natürliche Vorkommen (Aufsitzen) derselben zu sehen, entsprach Hr. Horstmann durch Uebersendung einer Stufe Eisenspath mit Nickelglanz, zwischen welchen Mineralien die Krystalle vorgekommen seyn sollten; an dem erhaltenen Stücke selbst war nichts davon zu bemerken. Als Fundpunkt des Minerals wurde die bekannte Grube *Jungfer bei Müsen* ohnweit *Siegen*, bezeichnet.

Hr. Breithaupt lieferte nun a. a. O. eine genaue Charakteristik dieses angeblichen Minerals und Hr. Prof. Platner in Freiberg im 58. Bande dieser Annalen (S. 283) eine chemische Untersuchung, nach welcher dasselbe als ein Subarseniat von Nickel (Ni_2As, bei der jetzt gebräuchlichen Bezeichnung Ni_4As, 38,87 Proc. Arsen und 61,13 Proc. Nickel nach der Berechnung enthaltend) mit geringen Mengen von Schwefel, Kobalt, Kupfer und Eisen zu betrachten ist.

Ein Zweifel an der Existenz dieses neuen Minerals ist meines Wissens seitdem öffentlich nirgends ausgesprochen, dasselbe vielmehr in allen neuen Lehrbüchern der Oryktognosie unter den natürlich vorkommenden Nickelerzen aufgeführt worden.

Als ich vor mehreren Jahren eine Untersuchung der in hiesiger Gegend vorkommenden Mineralien, zunächst vom chemischen Standpunkt aus, unternahm, erhielt ich durch die Güte der K. Bergbehörde auch eine Probe vom sogenannten Plakodin; aber schon das äufsere Ansehen des Minerals überzeugte mich, dafs hier ein Irrthum im Spiele seyn mufste. Die Krystalle hatten nicht die von Breithaupt beschriebene Form, sondern stellten regelmäfsige Octaëder mit Würferflächen dar; sie enthielten nach der mit ihnen vorgenommenen Analyse:

Nickel	32,66	
Eisen	2,38	
Schwefel	18,94	
Arsen	46,02	(mit Spuren von Wismuth
	100,00	und Gebirgsarten),

woraus die Zusammensetzung des *Nickelarsenikglanzes* $NiS_2 + NiAs$ folgt. Die Untersuchung der nicht krystallisirten Abänderungen lieferten im Wesentlichen dasselbe Resultat. Aller Nachforschungen ungeachtet gelang es nicht, auf der Grube *Jungfer*, oder anderswo, ein der Krystallform und den Bestandtheilen nach mit dem Plakodin übereinstimmendes Mineral aufzufinden, worüber ich in Rammelsberg's Handwörterbuch der chemischen Min. 4 Suppl. S. 180 eine Andeutung veröffentlichte.

Die nun mehr sich aufdrängende Vermuthung, dafs das Plakodin wohl ein als Mineral untergeschobenes Hüttenproduct seyn möchte, wurde durch die Analyse verschiedener Arsenverbindungen, welche beim Rösten der Kobalterze auf den Blaufarbenwerken unter den Namen *Speisen* vorkommen, bestätigt. Eine solche Speise, die vor 10 Jahren in Horst gefallen war, fand ich aus

Nickel	20,94
Kobalt	35,82
Kupfer	0,67
Schwefel	4,47
Arsen	38,60
Eisen	Spur
	100,00

bestehend. Merkwürdigerweise stimmte der Gehalt an Arsen mit dem des Plakodins überein und die stöchiometrische Berechnung dieses mir leider nicht in Krystallen zu Gebote stehenden Hüttenproducts liefs auf eine dem letztern ähnliche Verbindung schliefsen; auch führt die Vergleichung der Zusammensetzung von krystallisirten Speisen zu derselben Ansicht und Plattner beobachtete bekanntlich, dafs Kupfernickel (Ni_2As) durch Erhitzen unter der Muffel die Hälfte seines Arsengehaltes verliert und eine

constante Verbindung von der Formel des Plakodins ($Ni_4 As$) zurückläfst.

Wenn es hiernach Hüttenproducte von der Zusammensetzung des Plakodins giebt, so wird sich auch eine Uebereinstimmung in der Gestalt beider nachweisen lassen müssen. Nach Wöhler[1]) krystallisirt die Nickelspeise (Kobaltspeise) im quadratischen, das Plakodin nach Breithaupt im monoklinometrischen System; indessen geht aus einem Schreiben des letzteren an den Hrn. Berghauptmann v. Dechen in Bonn hervor, dafs er neuerdings dasselbe Krystallsystem bei der Nickelspeise beobachtet hat und abweichende Angaben wahrscheinlich auf ungenauen Messungen beruhen.

Ist nun auch nicht in Abrede zu stellen, dafs wir verschiedene Körper kennen, welche gleichmäfsig als Natur- und Hüttenproducte auftreten, so kann doch unter Berücksichtigung aller Umstände (nicht erwiesenes Vorkommen, Uebereinstimmung in Gestalt und Zusammensetzung) mit an Gewifsheit gränzender Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dafs sich das Mineral »Plakodin« auf das Hüttenproduct »Nickelspeise« reducirt. Ich darf mir erlauben aus Hrn. v. Dechens Mittheilungen hinzuzufügen, dafs den HH. Prof. Breithaupt und Plattner die Existenz des Plakodins als Mineral ebenfalls zweifelhaft erscheint.

Siegen, im August 1851.

1) S. Kopp's Einleitung in die Krystallographie §. 176. Rammelsberg's Metallurgie S. 373.

VIII. *Ueber Nickelspeise und Plakodin; von Gustav Rose.*

Der vorstehende Aufsatz, der mir schon auf anderem Wege durch Hrn. v. Dechen zur Kenntnifs gekommen war, veranlafst mich einen Artikel aus meinem nächstens erscheinenden Systeme der Mineralogie, der schon vor mehreren Jahren (1847) für diesen Zweck ausgearbeitet war, schon jetzt bekannt zu machen, da darin auch schon wahrscheinlich gemacht wurde, dafs der Plakodin von Breithaupt und die Nickelspeise von Wöhler identisch seyen. Er lautet wie folgt:

Ich habe hier den Plakodin von Breithaupt, der nach Plattner's Analyse $Ni^2 As$ ist, nicht aufgeführt, da er mir, nach Ansicht des von Breithaupt beschriebenen Stückes [1]) ein Hüttenproduct zu seyn scheint, das der von Wöhler beschriebenen Nickelspeise so ähnlich ist, dafs ich es als mit ihr identisch erklären möchte.

Dennoch stimmt weder die Analyse der Nickelspeise von Wöhler (Pogg. Annalen Bd. 25, S. 302) mit der des Plakodins von Plattner (Pogg. Ann. Bd. 58, S. 283), noch meine Beschreibung der Krystallform der Nickelspeise (Pogg. Ann. Bd. 28, S. 433) mit Breithaupt's Beschreibung der Krystallform des Plakodins (Pogg. Ann. Bd. 53, S. 631), wiewohl es immer sehr auffallend ist, dafs nicht allein das Ansehen der Krystalle der Nickelspeise und des Plakodins, sondern auch manche Winkel fast ganz übereinstimmen. Ich habe deshalb die Krystalle der Nickelspeise einer nochmaligen Revision unterworfen, aber an meiner Beschreibung nichts zu ändern gefunden. Ebenso wurde auch die Nickelspeise in dem Laboratorium meines Bruders von Hrn. Schlofsberger von Neuem untersucht. Es wurden aber erhalten:

1) Hr. Breithaupt hatte es bei einem Besuche in Berlin mitgebracht, und es mir gezeigt; und ich hatte schon damals Hrn. Breithaupt meine Meinung über dasselbe gesagt.

Nickel	49,45
Kupfer	1,16
Kobalt	0,81
Eisen	0,45
Arsenik	44,72
Schwefel	1,82

was mit der Wöhler'schen Analyse sehr gut stimmt. Es bleibt daher wünschenswerth, dafs die HH. Breithaupt und Plattner auch ihre Arbeiten einer nochmaligen Revision unterwerfen möchten.

IX. *Ueber die Longitudinallinien des Sonnenspectrums. Schreiben an Hrn. Prof. Dove vom Prof. Ragona-Scinà.*

Bisher hat man den Longitudinallinien des Sonnenspectrums wenig Beachtung geschenkt; die Physiker im Allgemeinen glaubten, sie hingen ab von kleinen Fehlern im Glase des Prismas, von geringen Unregelmäfsigkeiten der Ränder des Schlitzes im Fensterladen der dunklen Kammer und von anderen ähnlichen Ursachen, und sie seyen nicht wie die Fraunhofer'schen Linien mit der Constitution des Lichtes selbst verknüpft.

Die zahlreichen Versuche, welche ich über die Longitudinallinien angestellt, haben mich zu dem Resultat geführt, dafs sie nicht von den erwähnten Unregelmäfsigkeiten abhängen, sondern eine Interferenzwirkung sind. Wer mit Lichtversuchen vertraut ist, mufs schon durch den blofsen Anblick die Ueberzeugung gewinnen, dafs diese Linien nicht die Folge einer mechanischen Ursache seyn können. Linien, welche sich so deutlich und schön auf der Projectionsebene abbilden, die in ihrer ganzen Ausdehnung so gleichförmig und scharf sind, unterscheiden sich auf dem ersten Blick von denen, die durch Unebenheiten der Rän-

der, Staubtheilchen, Mangelhaftigkeiten des Apparats u. s. w. entstehen.

Ich habe zunächst beobachtet, dafs die Longitudinallinien gänzlich fehlen, sobald man nicht eine grofse Linse anwendet, sie dicht neben dem Prisma und winkelrecht gegen die aus demselben tretenden Farbenstrahlen aufstellt. Ich habe ferner gesehen, dafs die Linse die Dimensionen des Spectrums der Länge nach nicht ändert, sondern blofs der Breite nach.

So fand ich bei einem meiner Versuche, die immer mit einem gleichseitigen, verticalen Prisma und mit einer biconvexen Linse von 90 Centim. Brennweite angestellt wurden, nachdem durch Probiren die Stellung des Schirms ermittelt war, bei welcher das Spectrum möglichst deutlich und scharf erschien, folgende Dimensionen für dasselbe

der Länge nach . . . . . 13,4 Centm.
der Breite nach . . . . . 3,2 »

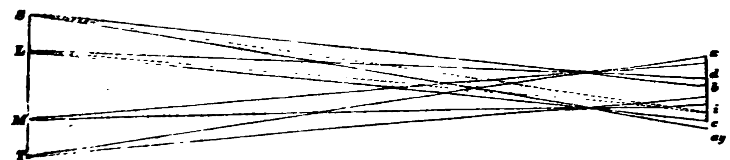
Hierauf nahm ich die Linse fort und mafs, bei ungeänderter Stellung des Prismas und des Schirms, wiederum die Dimensionen desselben. Jetzt waren sie:

der Länge nach . . . . . 13,4 Centm.
der Breite nach . . . . . 15,8 »

Es waren also durch die dazwischen gesetzte Linse von den 15,8 Theilen 12,6 verschwunden, oder das Licht, im Sinne der Breite, von 15,8 auf 3,2 zusammengedrängt worden.

In diesem Raume überdeckten sich alle durch die Linse gegangenen Elementarstrahlen, wie man diefs aus einem sehr einfachen Versuch ersehen kann. Man braucht nämlich nur ein Kartenblatt, dicht an der Linse, von oben nach unten oder umgekehrt fortzuführen, um einen Theil der durch dieselbe gehenden Strahlen aufzufangen. Man sieht dann, dafs, wie viele man auch auffangen möge, das Spectrum nicht in seinen Dimensionen geändert wird, sondern blofs an Helligkeit abnimmt, so wie der aufgefangene Theil sich vergröfsert. Dieser Versuch beweist also die Thatsache der Superposition, von der die Bildung der Longitudinalli-

nien des Spectrums durch Interferenz eine sehr einfache Folge ist.



Sey *ST* die Breite des Spectrums auf der Oberfläche der Linse und *xy* der Ort der Projectionsebene an dem Punkt, wo die Longitudinallinien sichtbar sind. In dem Raum *bc* findet eine Superposition zweier Bündel *aSb*, *cLd* statt. Der Strahl *Si*, welcher zum ersten Bündel gehört, und der andere *Li* von gleicher Farbe, welcher dem zweiten angehört, interferiren mit einander in *i* unter dem sehr kleinen Winkel *SiL*. Fängt man den von *S* kommenden Strahl mit einem Kartenblatt auf, so fehlt in *i* der Strahl *iS*, folglich findet an diesem Punkt des Schirms keine Interferenz mehr statt.

In der That ist es niedlich zu sehen, dafs man nach Belieben jede Linie verschwinden lassen kann, so wie man ein Kartenblatt zweckmäfsig neben der Linse fortführt. Es folgt aus diesen Versuchen, dafs das Phänomen der Longitudinallinien nicht dem Spectrum eigenthümlich ist, sondern dafs ein jedes Licht beim Durchgang durch eine biconvexe Linse Interferenzlinien erzeugen mufs.

Ich habe daher das Prisma fortgenommen und die Spalte im Fensterladen des dunkeln Zimmers breiter gemacht. Es drang nun weifses Licht durch die Linse. Als ich dann die Projectionsebene vor- oder rückwärts schob, gelang es endlich für sie eine Stellung zu finden, wo sich auf derselben, in der ganzen Breite des weifsen Bildes, prachtvolle schwarze Linien horizontal abzeichneten.

Es ist wohl unnöthig zu bemerken, dafs ich viele Versuche machte, um mich zu überzeugen, dafs auf die Bildung dieser Linien keine fremdartige Ursache einwirkte, was übrigens auch schon aus dem blofsen Anblick derselben hinreichend bewiesen wird.

Namenregister

über die Bände LXXVI bis LXXXIV.

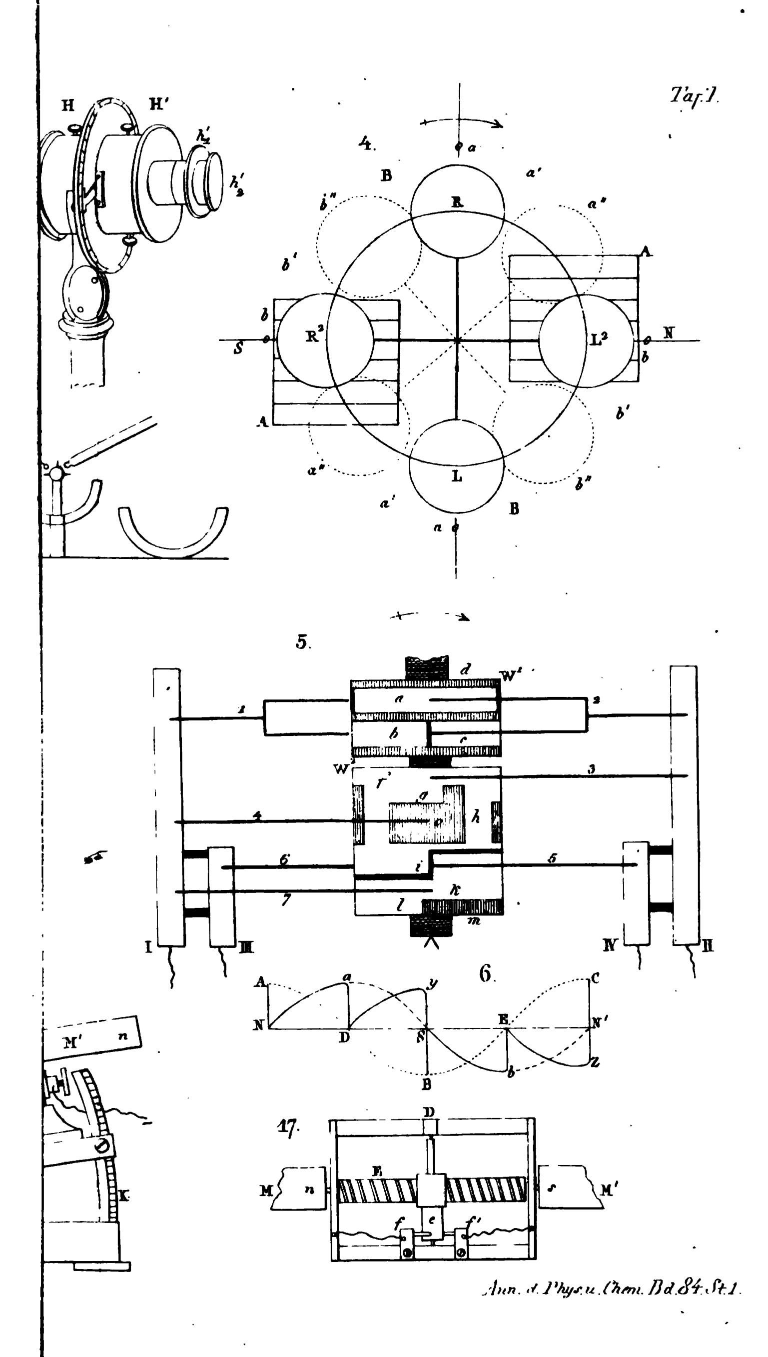
(In der Bändezahl ist nur der Ueberschufs über LX angegeben. Der Ergänzungsband III mufste, weil er noch nicht ganz vollendet ist, von diesem Register ausgeschlossen bleiben.)

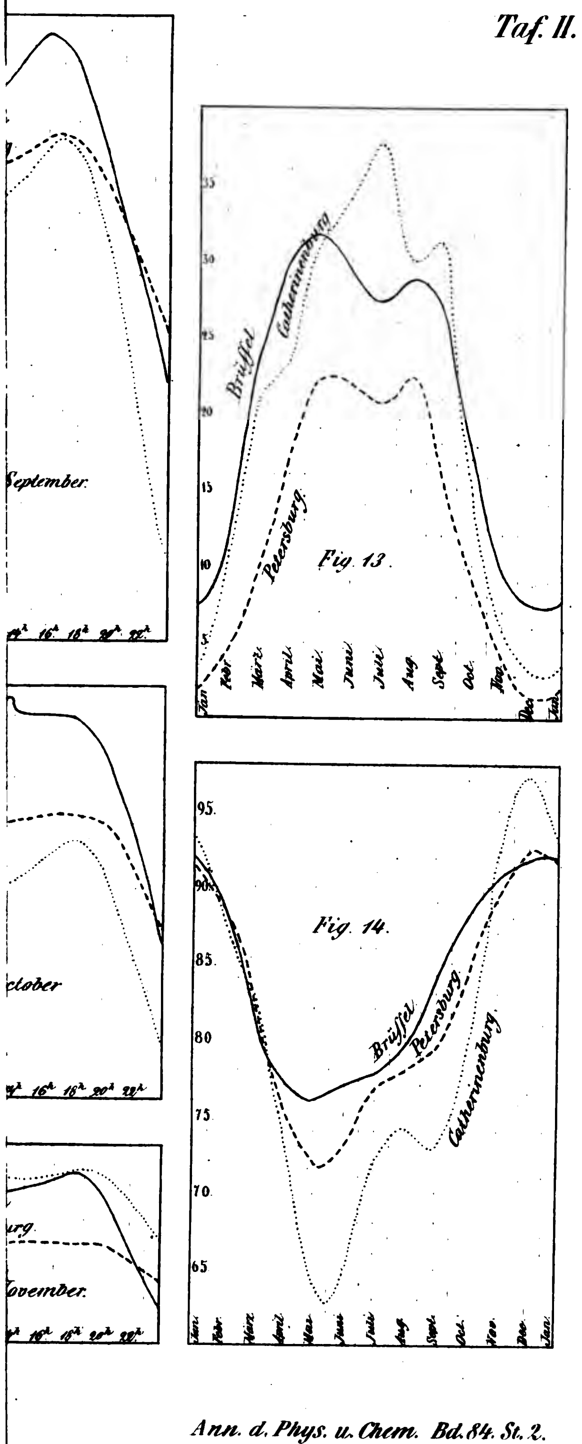
C.

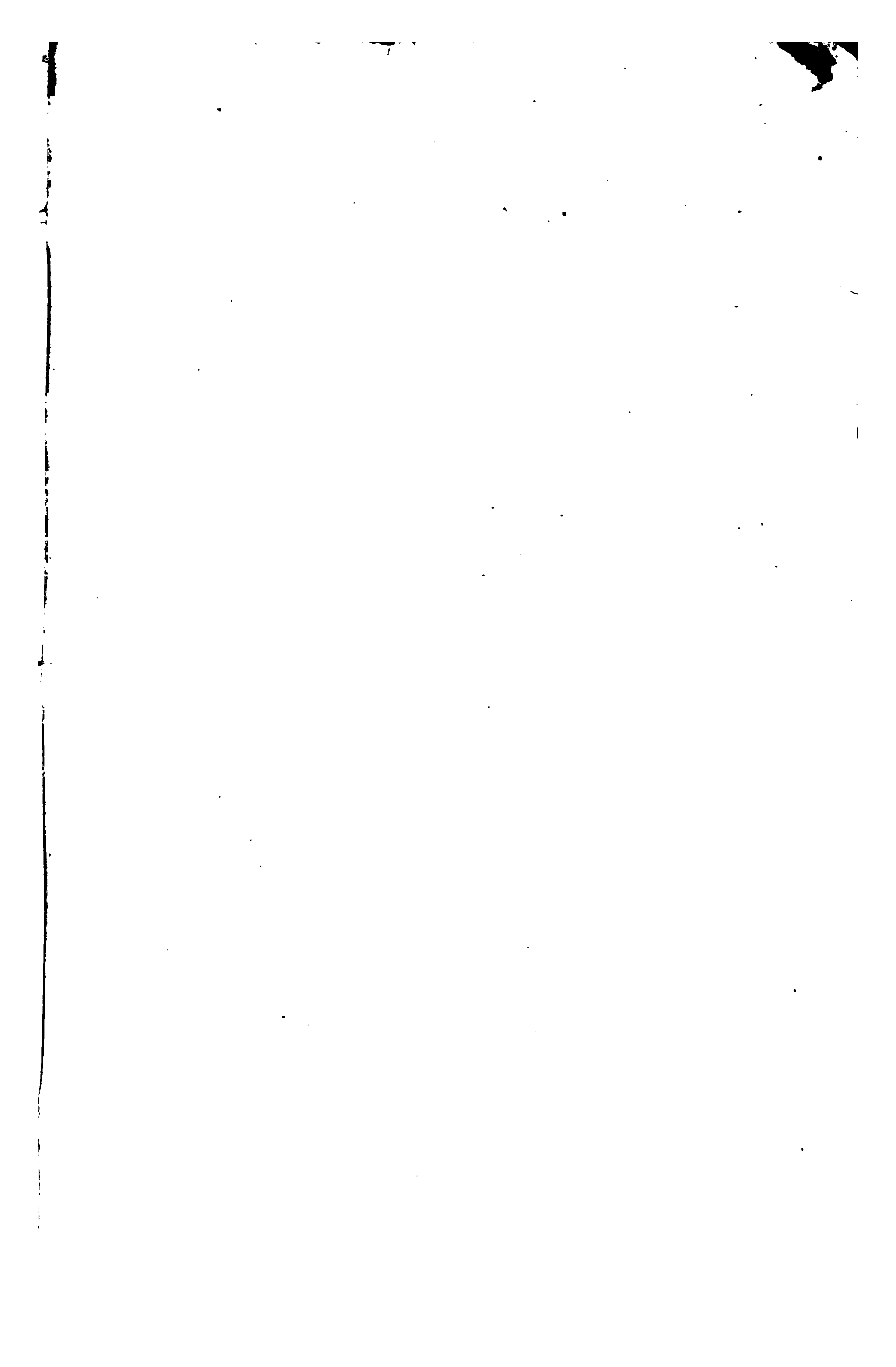
D.

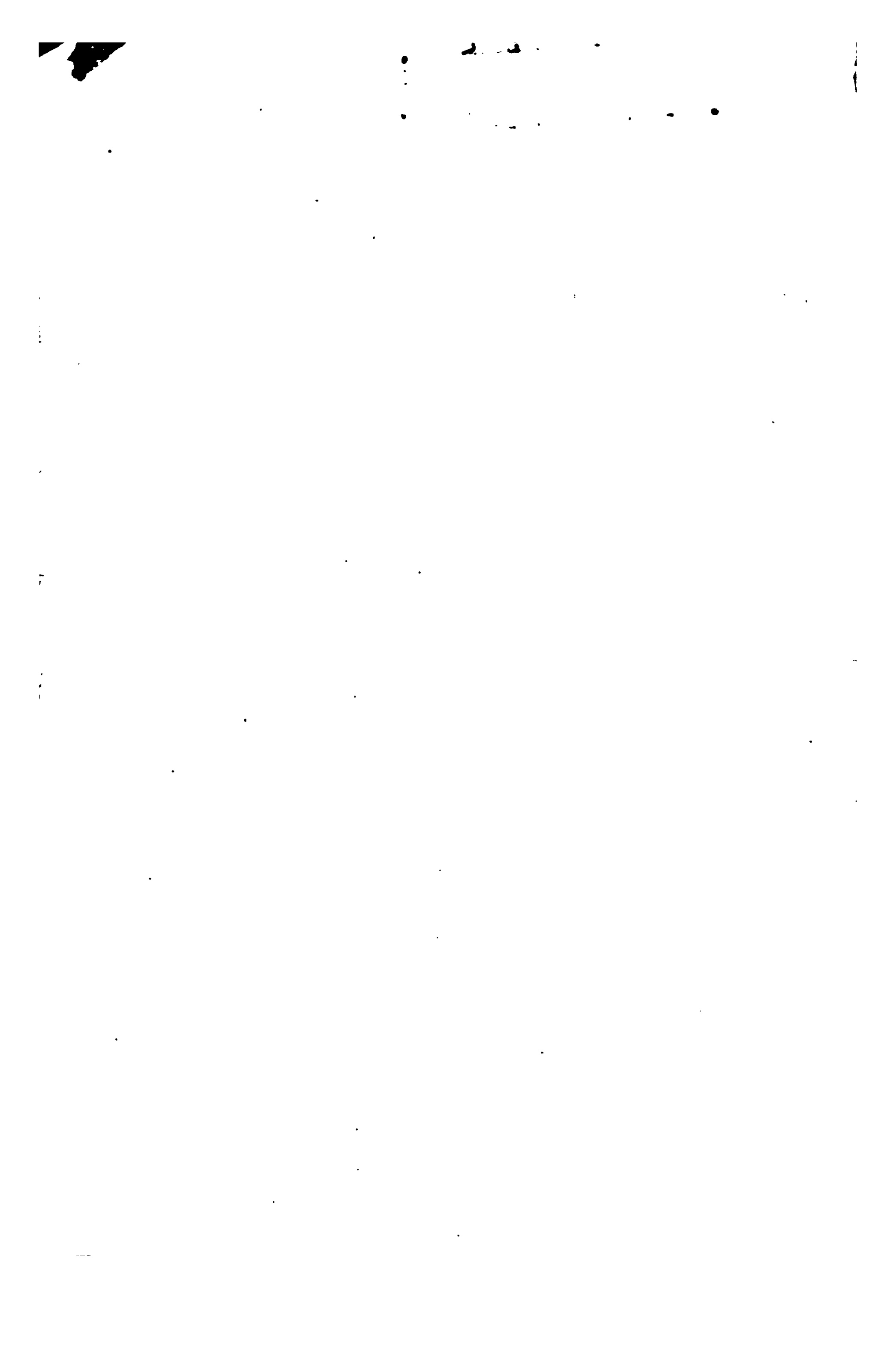
S.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.


H
H'
h_1'
h_2'
4.
a
B
a'
R
b''
a''
b'
A
b
R²
L²
S
N
A
b'
a''
L
b''
a'
B
a
5.
d
W¹
a
1
2
b
c
W²
r'
3
g
h
4
6
i
5
7
k
l
m
I
III
IV
II
6.
A
a
y
C
N
D
S
E
N'
B
b
z
M'
n
K
17.
D
E
M
n
s
M'
f
e
f'


September.
14ʰ 16ʰ 18ʰ 20ʰ 22ʰ
ctober
14ʰ 16ʰ 18ʰ 20ʰ 22ʰ
urg.
ovember.
14ʰ 16ʰ 18ʰ 20ʰ 22ʰ
35
30
25
20
15
10
5.
Brüssel
Catherinenburg
Petersburg.
Fig. 13.
Jan. Febr. März April Mai Juni Juli Aug. Sept. Oct. Nov. Dec. Jan.
95.
90.
85.
80
75
70.
65
Fig. 14.
Brüssel
Petersburg
Catherinenburg
Jan. Febr. März April Mai Juni Juli Aug. Sept. Oct. Nov. Dec. Jan.






UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 03550 4649